

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-239248

(43)Date of publication of application : 24.10.1986

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 60-079240

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 16.04.1985

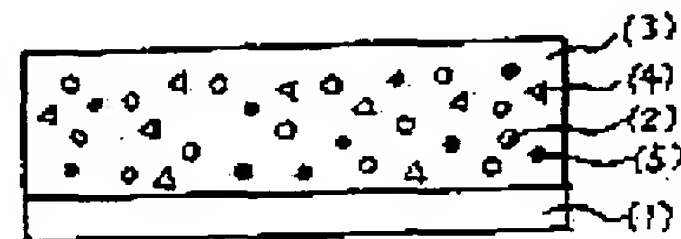
(72)Inventor : OAKU KENICHI
NAKANO HIROSHI
AIZAWA MASAO

(54) COMPOSITE TYPE ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance photosensitivity in the wavelength region of 500W900nm by forming on a substrate obtained by dispersing „-titanyl-phthalocyanine into a binder to form a composite type electrophotographic sensitive body.

CONSTITUTION: The finely divided „-titanyl-phthalocyanine compd. 2, preferably, titanyl-phthalocyanine and titanyl-chloro phthalocyanine, a positive hole transfer material 4, an electron transfer material 5, and a binder 3 are added to a soln. of a resin dissolved in a proper org. solvent, and milled in a ball mill or the like to prepare a uniform dispersion. The conductive substrate 1 is coated with this dispersion and dried to obtain the composite type electrophotographic sensitive body having the photosensitive layer contg. an electrostatic charge transfer material composed of said components 2, 4, 5, and 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-239248

⑪ Int. Cl.⁴

G 03 G 5/06

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

7381-2H

⑬ 公開

昭和61年(1986)10月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 複合型電子写真用感光体

⑮ 特 願 昭60-79240

⑯ 出 願 昭60(1985)4月16日

⑰ 発 明 者 大 阿 久 憲 一 小山市間々田1489-2

⑱ 発 明 者 中 野 弘 北本市西高尾8-71-15

⑲ 発 明 者 相 沢 政 男 蓮田市綾瀬8-2

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1 発 明 の 名 称

複合型電子写真用感光体

2 特許請求の範囲

1. α 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る感光層を有することを特徴とする複合型電子写真用感光体。

2. 感光層が電荷移動物質を含有するものである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

3. 感光層が電荷移動物質及び電荷発生物質を含有するものである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

4. α 形チタニルフタロシアニンがX線回折図において、 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 、及び 28.7° の各ブラッグ角 2θ で強いピークを示すチタニルフタロシアニンである特許請求の範囲第1項記載の電子写真用感光体。

5. 電荷輸送物質がインドリン化合物、キノリン化合物、トリフェニルアミン化合物、及び、ビスアゾ化合物から成る群から選ばれた少なくとも一種の化合物である特許請求の範囲第2項乃至第4項記載の電子写真用感光体。

6. 電荷発生物質がペリレン化合物及びビスアゾ化合物である特許請求の範囲第3項乃至第4項記載の電子写真用感光体。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真^用感光体に関し、さらに詳しくは、半導体レーザーを用いたレーザービームプリンタ等^に使用される複合型電子写真用感光体に関する。

〔従 来 の 技 術〕

フタロシアニン化合物が光導電性を示すことが1968年に発見されて以来、光電変換材料として非常に多くの研

究が成されてきた。近年、ノンインパクトプリンティングテクノロジーの発展に伴って半導体レーザを書き込み用ヘッドとするレーザビームプリンターの開発研究が盛んに行なわれている。電子写真方式で用いるレーザビームプリンターでは先ず、一様にコロナ帯電された感光体にインプット信号に基づく変調されたレーザビームを照射しトナー現像により画像形成が行なわれる。このようなレーザ記録方式により画質の向上が計られ、特に半導体レーザを用いることより装置の単純化、小型化、また低価格化が可能となるなどの利点が生ずるものと考えられる。

現在、安定に動作する半導体レーザの発振波長はほとんどが近赤外領域(入 $>780\text{nm}$)にある。すなわちそれを用いる記録用感光体は $780\text{nm}\sim 850\text{nm}$ の波長領域において高感度を有する必要がある。この場合実用感度として要求される単色赤外光照射の半減露光量 $E\frac{1}{2}$ は 10erg/cm^2

低価格の感光体とはいえない。これまで検討が行なわれたフタロシアニン化合物の中で 780nm 以上の長波長域において高感度を示す化合物としては、 π 型無金属フタロシアニン、 π 型銅フタロシアニン、バナジルフタロシアニン等を挙げる事が出来る。

一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期律表ⅢA族及びⅣ族の金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特願昭56-96040、同56-33977、同57-146538、同57-153982、同57-141581、同57-142458、同57-146538、同58-40798などがある。しかしながら、蒸着膜の作成には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有

以下である。このような長波長域で高感度を示す光導電性物質の中でフタロシアニン化合物は特に注目されている。

従来、電子写真用感光体にはセレン、テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛のような無機化合物、あるいはポリN-ビニルカルバゾール、ビスアゾ顔料のような有機化合物が用いられている。しかしこれらは $780\text{nm}\sim 900\text{nm}$ の長波長域において十分な光感度を有するとはいえず、また近年、セレン、テルル、ヒ素の合金を用いる感光体または色素増感された硫化カドミウムを用いる感光体が 800nm 近辺の長波長領域において高感度を有することが報告されているが、それらはいずれも強い毒性を有し社会問題としての環境安全性が再検討されている。またアモルファスシリコンを用いる感光体は特定のドーピング法および作成法によりその感光領域を長波長域にのばす可能性があると考えられるが、現段階では成膜速度が遅く量産性に問題があり

機感光体は高価格のものとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを蒸着膜としてではなく、樹脂分散層とし、これを電荷発生層として用いて、その上に電荷移動層を塗布して成る複合型感光体も検討され、このような複合型感光体としては無金属フタロシアニン(特願昭57-66963号)やインジウムフタロシアニン(特願昭58-220493号)を用いるものがありこれらは比較的高感度な感光体であるが、前者は 800nm 以上の長波長領域において急激に感度が低下する等の欠点を有し、又、後者は電荷発生層を樹脂分散系で作成する場合に実用化に対して感度が不十分である等の欠点を有している。

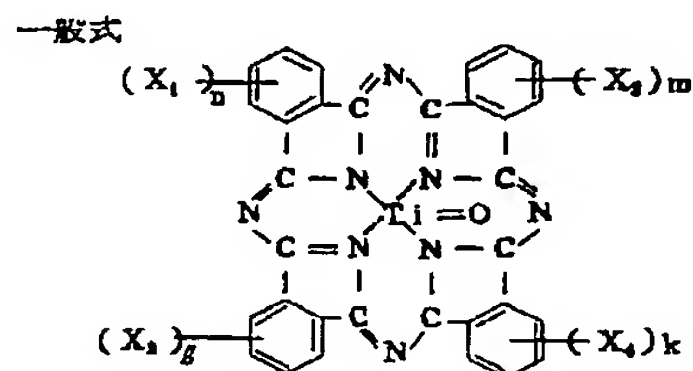
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、 $500\sim 900\text{nm}$ の波長範囲内で高い光感度を示す電子写真用感光体の提供にある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は α 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散させて成る感光層を有することを特徴とする複合型電子写真用感光体により前記目的を達成した。

本発明で用いられるチタニルフタロシアニンは、



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は各々独立的に C_6H_5 又は Br を表わし、 n 、 m 、 l 、 k は各々独立的に0～4の数字を表わす。)で表わされる化合物である。

本発明に用いられるチタニルフタロシアニンのうち、特に好適なものは、チタニルフタロシアニン($TiOPc$)、

ブラッグ角 2θ (但し、 ± 0.2 の誤差範囲を含むものとする。)で比較的強いピークを有するものである。

第1図には、 α -クロロナフタレンから再結晶した β 形チタニルフタロシアニンのX線回折図〔第1図(a)〕と、アシッドペースト法〔モザー・アンド・トーマス著『フタロシアニン化合物』(1963年発行)に記載されている α 形フタロシアニンを得るための処理方法〕により処理した α 形チタニルフタロシアニンのX線回折図〔第1図(b)〕も合わせて示す。これらのX線回折図から前記の方法で得られるチタニルフタロシアニンが α 形であること、並びに、 α 形チタニルフタロシアニンがブラッグ角 $2\theta = 7.5^\circ$ 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 及び 28.7° において比較的強いピークを示すものであることが解る。

本発明で使用するチタニルフタロシアニンは、第1図の(b)又は(c)の如きX線回折図($Cu-K\alpha$ 線)を有する α 形

チタニルフタロシアニン($TiOPc$)及びそれらの混合物である。

本発明で使用する α 形のチタニルフタロシアニンは、例えば四塩化チタンとフタロジニトリルを α -クロロナフタレン溶媒中で反応させて得られるジクロロチタニウムフタロシアニン($TiCl_2Pc$)をアンモニア水等で加水分解することにより製造でき、引き続いて、2-エトキシエタノール、ジグライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することがさらに好ましい。

このようにして得られた本発明で使用する α 形チタニルフタロシアニンの $Cu-K\alpha$ 線を用いたX線回折図を第1図の(b)に示す。このチタニウムフタロシアニンは、X線回折図において 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 及び 28.7° の各

のものである。

本発明で使用する他の α 形チタニルフタロシアニンは、ハロゲン原子又はその置換位置又はその置換数の相違にも拘らず、それらのX線回折図には、共通の、前記5個の比較的強い特定ピークが認められる。

本発明で結着剤として使用する樹脂は、一般に電子写真用感光体の結着剤として用いられている樹脂が挙げられ、好適なものとしては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、キシレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

本発明の電子写真用感光体は、 α 形チタニルフタロシアニンをボールミル、サンドミル或いはアトライター等の碎砕装置で微細な粒子になるまで充分摩砕して使用すること

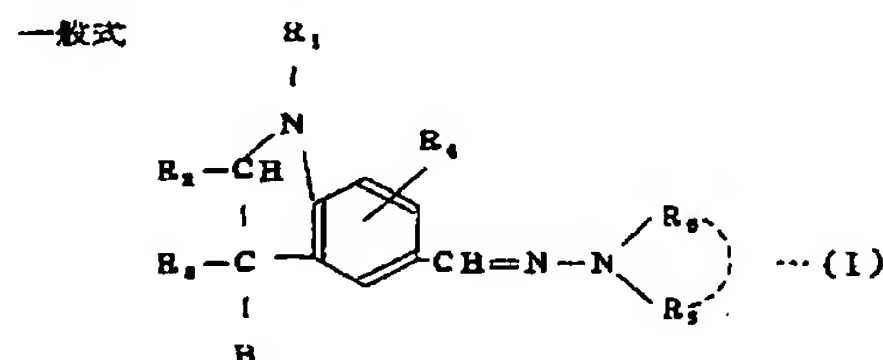
が好ましい。その際の摩砕剤としては、通常用いられるガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズが挙げられ、必要に応じて、食塩、重炭酸ソーダ等の摩砕助剤を用いてもさしつかえない。また、摩砕時に分散媒を必要とするときは摩砕時の温度で液状のものが好ましく、例えば、2-エトキシエタノール、ジクライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン或いはポリエチレングリコール等の如き結晶形の変化を促進しないような溶媒が挙げられる。

電荷輸送物質としては、正孔輸送物質と電子輸送物質とに分類され、正孔輸送物質としては、例えば、インドリン化合物、キノリン化合物及びトリフェニルアミン化合物等が挙げられ、電子輸送物質としては、例えばビスアゾ化合物が挙げられ、使用する場合は、少なくとも1種の正孔輸

独立的に置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表わし、 R_2 と R_3 は互に一体となつて環を形成しても良い。)で表わされるインドリン化合物を挙げることができる。本発明で用いるインドリン化合物の好適例を第1表にまとめて掲げる。

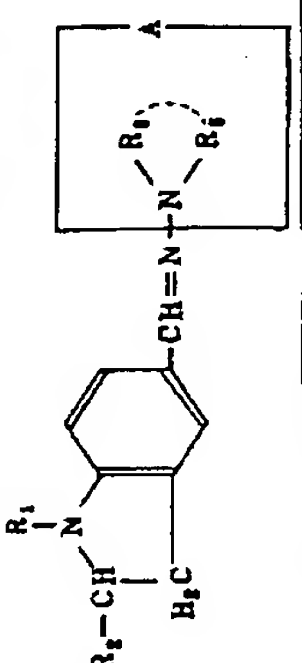
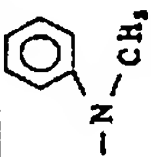
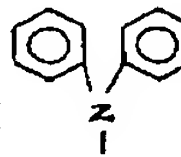
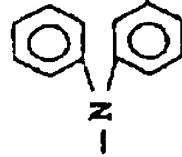
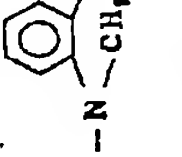
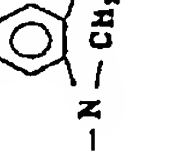
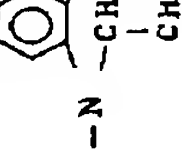
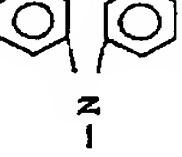
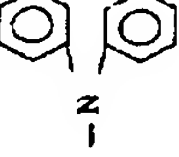
送物質と少なくとも1種の電子輸送物質を併用することがより好ましい。電荷発生物質としては、例えばペリレン化合物及びビスアゾ化合物等が挙げられる。

インドリン化合物としては、例えば、

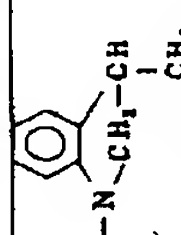
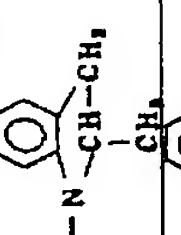
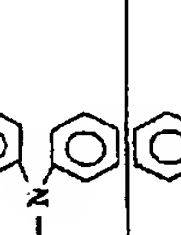
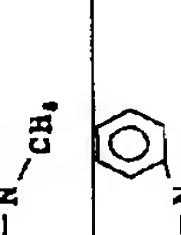
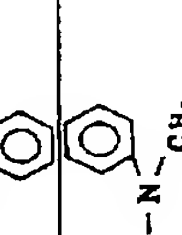
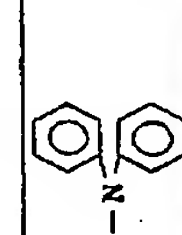

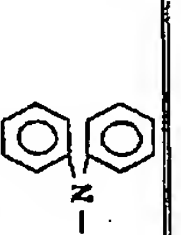
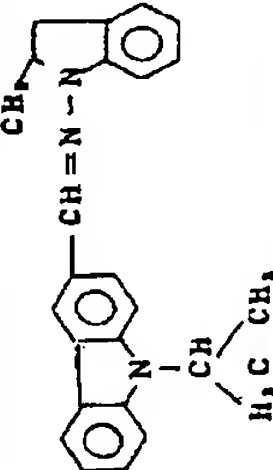
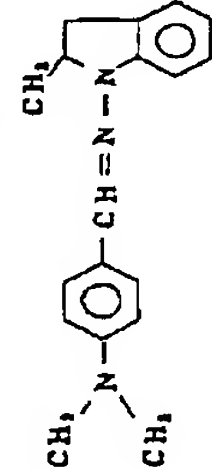


(式中、 R_1 は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、 R_2 及び R_3 は夫々独立的に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表わし、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基もしくはアラルキル基を表わし、 R_5 及び R_6 は夫々

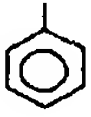
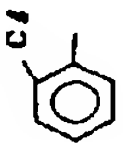
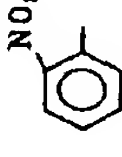


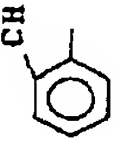

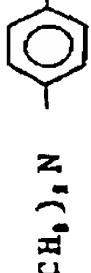
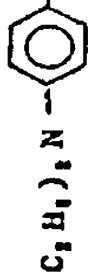
第 1 表 (その1)

イソドリン化合物				
添加剤 %	$-R_1$	$-R_2$	A 構 造	
				
T-1	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$		
T-2	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$		
T-3	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$		
T-4	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$		
T-5	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$		
T-6	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$		
T-7	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$		
T-8	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$		

第 1 表 (その2)

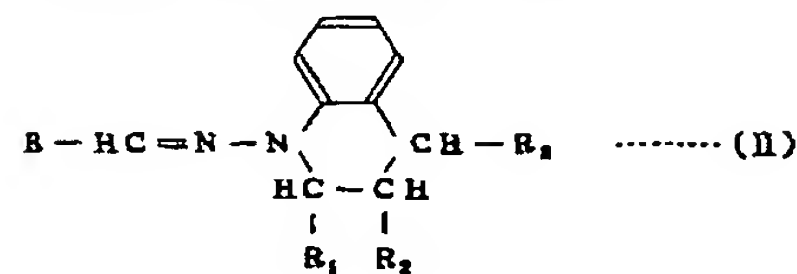
添加剤 %	$-R_1$	$-R_2$	A 構 造	
T-9	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$		
T-10	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$		
T-11	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$		
T-12	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$		
T-13	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$		
T-14	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$		
T-15	$-\text{CH}_3$			
T-16				
T-17				

第 2 表 (その1)

キノリン化合物				
添加剤 %	B	構造	-R ₁	-R ₂
		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{B}-\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array} $		
T-18			-H	-H
T-19			-H	-H
T-20			-H	-H
T-21			-H	-H
T-22			-H	-H
T-23			-H	-H
T-24			-H	-H
T-25			-H	-H
T-26			-H	-H

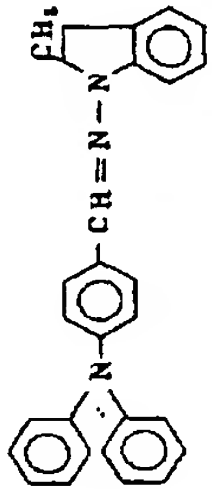
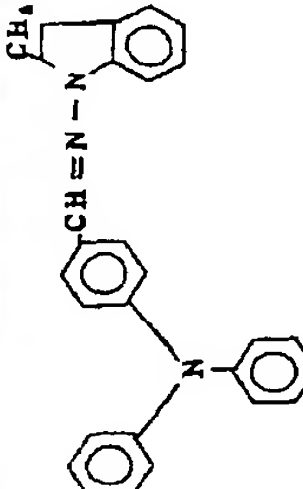
特開昭61-239248(6)

キノリン化合物としては、例えば、一般式



(式中、Bは置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、R₁、R₂、及びR₃は夫々独立的に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表わす。)で表わされるキノリン化合物を挙げることができる。本発明で用いるキノリン化合物を第2表にまとめて掲げる。

第 1 表 (その3)

T-37	
T-38	

第 2 表 (その2)

添加剤 %	B 構造	-R ₁	-R ₂
T-27		-CH ₃	-H
T-28		-H	-H
T-29		-H	-H
T-30		-H	-CH ₃
T-31		-CH ₃	-H
T-32		-H	-H
T-35		-CH ₃	-H
T-34		-CH ₃	-H

トリフェニルアミン化合物としては、一般式



(式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は 置換、未置換の芳香族炭素環基及び置換、未置換の芳香族複素環基を表わす。) で表わされるトリフェニルアミン化合物を挙げることができ、好適例を第3表に挙げた。

第 3 表

トリフェニルアミン化合物			
$\begin{array}{c} \text{Ar}_1 \quad \text{Ar}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{Ar}_3 \end{array}$			
添加剤 %	-Ar ₁	-Ar ₂	-Ar ₃
T-33			
T-34			

また電荷輸送物質としては他の周知のものも使用でき、

例えばピラゾール、ピラゾリン、オキサジアゾール、チアゾール、イミダゾール等の複素環化合物の誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体等などが挙げられる。

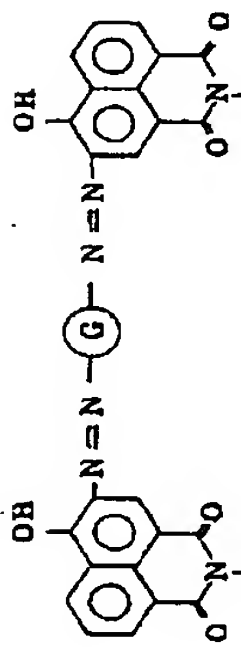
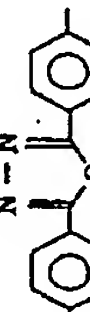
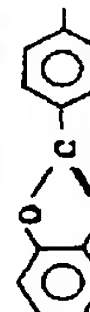

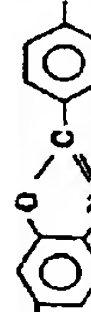
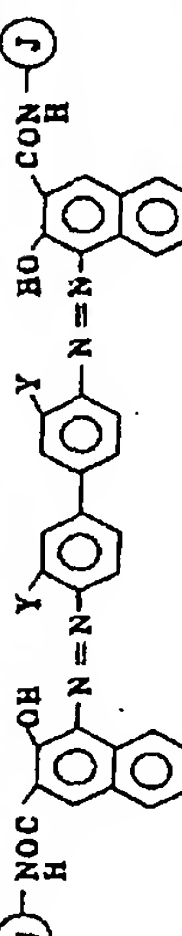
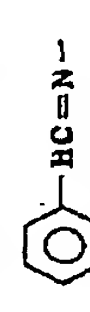
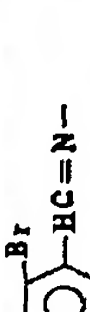



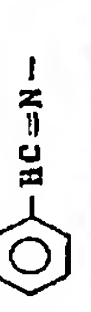

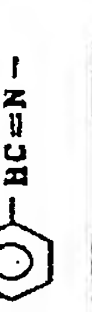




本発明で用いられるビスアゾ化合物としては、一般に電子写真用感光体に使用されるものであればさしつかえなく、好適に使用されるビスアゾ化合物を第4表にまとめて掲げる。

第 4 表 (その1)

ビスアゾ化合物			
添加剤 %	構造	添加剤 %	構造
p-1		p-9	
p-2		p-10	
p-3		p-11	
p-4		p-13	
p-5		p-14	
p-6		p-15	
p-7		p-16	
p-8		p-17	

第 4 表 (その2)

添加剤 %	構造	添加剤 %	構造
p-18		p-21	
p-19		p-22	
p-20		p-23	
p-12			
p-24		p-27	
p-25		p-28	
p-26		p-29	

			
添加剤 %	-G-構造	添加剤 %	-G-構造
p-41		p-43	
p-42		p-44	
			
添加剤 %	-Y-構造	添加剤 %	-Y-構造
p-45		p-51	
p-46		p-52	
p-47		p-53	
p-48		p-54	
p-49		p-55	
p-50		p-56	

添加剤 %	-E-構造	-X	添加剤 %	-E-構造	-X
p-30		-H	p-33		-H
p-31		-H	p-34		-H
p-32		-H	p-35		-H
			p-36		-H

添加剤 %	-E-構造	添加剤 %	-E-構造
p-37		p-39	
p-38		p-40	

第 4 表 (七〇五)

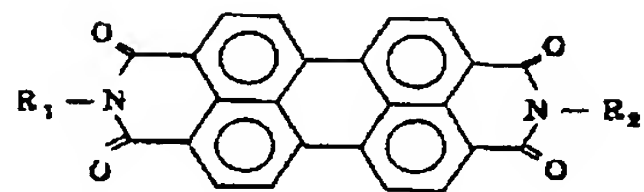
添加剤 No.	①-構造	-Y	②-構造	-Y	③-構造	-Y
p-57		-CH3		-CH3		-CH3
p-58		-CH3		-CH3		-CH3
p-59		-CH3		-CH3		-CH3
p-60		-CH3		-CH3		-CH3
p-61		-CH3		-CH3		-CH3
p-62		-CH3		-CH3		-CH3
p-63		-CH3		-CH3		-CH3
p-64		-CH3		-CH3		-CH3
p-65		-CH3		-CH3		-CH3
p-66		-CH3		-CH3		-CH3

第 4 表 (七〇六)

添加剤 No.	①-構造	-Y	②-構造	-Y
p-77		-CH3		-OCH3
p-78		-CH3		-NO2
p-79		-CH3		-NO2
p-80		-CH3		-NO2
p-81		-CH3		-NO2
p-82		-OCH3		-NO2
p-83		-OCH3		-H
p-84		-OCH3		-H
p-85		-OCH3		-Br

本発明で用いられるペリレン化合物としては、例えば、

一般式



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立的に水素原子又は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基或はアミノ基を要す。)で表わされるペリレン化合物を挙げることができる。

本発明で用いられるペリレン化合物の具体例を第5表にまとめて掲げる。

第 5 表

ペリレン化合物			
添加剤 %	$-R_1$ 及び $-R_2$	添加剤 %	$-R_1$ 及び $-R_2$
p-95	$-\text{NH}_2$	p-107	
p-96	$-\text{H}$	p-108	
p-97	$-\text{CH}_3$	p-109	
p-98	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	p-110	
p-99	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	p-111	
p-100	$-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	p-112	
p-101	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	p-113	
p-102	$-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$	p-114	
p-103		p-115	
p-104		p-116	
p-105		p-117	
p-106			
p-118			

本発明の電子写真用感光体は、例えば、前記した微細化された α 形チタニルフタロシアニンを適当な有機溶剤中に溶解した樹脂の溶液に加え常法の分散機（ボールミリング、ペイントシーカー、レドデビル、超音波分散機等）により均一に分散させ、これを導電性基板上に、塗布、乾燥することにより作製できる。塗布は、通常ロールコーター、ワイヤーバー、ドクターブレードなどを用いる。

適当な溶媒としては、例えば、ベンゼンやトルエンの如き芳香族炭化水素類；アセトンやブタノンの如きケトン類；メチレンクロライドやクロロホルムの如きハロゲン化炭化水素類；エチルエーテルの如きエーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き環状エーテル類；酢酸エチル、メチルセロソルブアセテートの如きエステル類が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

本発明の電子写真用感光体は、種々の構造をとることがで

μ、更に好ましくは、5～20μである。

本発明の電子写真用感光体の感光層中のフタロシアニン化合物の割合は、感光層に対して0.5～90重量%、好ましくは15～50重量%であり、電荷輸送物質の割合は10～90重量%、好ましくは10～60重量%であり、電荷発生物質の割合は10～70重量%、好ましくは30～50重量%である。なお、第3図の(a)～(e)のいずれの感光体の作製においても、結着剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体の導電性支持体には、例えばアルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは導電処理を施した紙などが用いられる。

以上のように得られる感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層またはバリア層を設けること

きる。その例を第3図に示した。第3図の(a)の感光体は導電性支持体(1)上にチタニルフタロシアニン化合物(2)を正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)、及び結着剤(3)からなる電荷輸送媒体に分散させて成る感光層を設けたものである。また、感光層には必要に応じて、電荷発生物質(6)を含有させてもよい。第3図の(b)及び第3図の(c)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)と結着剤(3)からなる電荷担体発生層(8)と、正孔輸送物質(4)、電子輸送物質(5)及び結着剤(3)からなる電荷輸送層(4)からなる感光層を夫々設けたものである。第3図の(d)及び第3図の(e)の感光体は、チタニルフタロシアニン化合物(2)、電荷発生物質(6)及び結着剤(3)からなる電荷担体発生層(8)からなる感光層を夫々設けたものである。

感光層の厚さは、第3図の(a)の感光体の場合、好ましくは3～50μ、更に好ましくは5～20μである。また、第3図(b)、(c)、(d)及び(e)の感光体の場合には、電荷担体発生層の厚さは好ましくは5μ以下、更に好ましくは0.1～2μであり、電荷輸送層の厚さは好ましくは、3～50

μである。これらの層の材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコールなどであり、その膜厚は1μ以下が望ましい。

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例中の電荷移動物質 α 又は、電荷発生物質 β は、明細書の第1～5表に記載した、インドリン化合物、キノリン化合物、トリフェニルアミン化合物、ビスアゾ化合物、ペリレン化合物の具体例の α を示す。

各例中の「部」はすべて、ことわりのない限り「重量部」を示す。

【実施例】

1. チタニルフタロシアニンの製造

フタロジニトリル40gと4塩化チタン18g及び α -

クロロナフタレン500 μ の混合物を窒素気流下240～250℃で3時間加熱攪拌して反応を完結させた。その後冷却し、生成物であるジクロロチタニウムフタロシアニン α を収得した。得られたジクロロチタニウムフタロシアニン α と濃アンモニア水300 μ の混合物を1時間加熱還流し、目的物であるチタニウムフタロシアニン α 18gを得た。生成物はアセトンにより、ソックスレー抽出器で充分洗浄を行った。

この生成物を質量スペクトル分析したところ、チタニウムフタロシアニン α (M^+ 576)を主成分とし、クロル化チタニウムフタロシアニン α (M^+ 610)を少量含むものであった。

II. 電子写真感光体の製造

実施例 1

前記Iにより得た α 形チタニウムフタロシアニン α (5部)

電位(V_0)を測定し、次に10秒間暗所に放置し10秒後の表面電位保持率(V_{10}/V_0)を測定した。ついで、タングステンランプから、その表面照度5ルクスで光照射を行い、表面電位が $1/2$ 又は $1/3$ に減少するまでの時間を測定する方法で光感度 E_H 及び $E_{1/2}$ を測定した。

また、同様にして露光開始後15秒後の表面電位(V_{15})も測定した。

更に830nmに分光された光(光強度10mw/ cm^2)を照射して測定し、同様に光感度(E_H 、 $E_{1/2}$)を測定した。

この感光体の分光感度は第4図に示すように520～900nmの広い範囲でレーザープリンター用感光体の実用化感度 $E_H=10\text{ erg}/\text{cm}^2$ ($E_{1/2}=0.1\text{ cm}^2/\text{erg}$)を超えている。

加えて、実施例1と同一の塗料を透明なPETフィルム上に塗布し、測定した可視吸収スペクトルを第5図に示す。

をアルミナビーズ(60部)を用いたボールミルにより、64時間摩砕した。その微細化チタニウムフタロシアニン α 3部、飽和ポリエステル樹脂(「バイロン200」(東洋紡製)1部、クロロホルム210部をアルミナビーズを用いたボールミルで18時間混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にワイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚0.3 μ の電荷発生層を形成させた。この電荷発生層の上に、電荷移動物質 α T-16(5部)、ポリカーボネート樹脂(「ペンライト-1250W」(帝人化成製)5部をクロロホルム65部に溶かした溶液をワイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚10 μ の電荷移動層を形成し、複合型電子写真感光体を作成した。

この感光体の感度を「ペーパーアナライザー-8P-428」(川口電機製作所社製)を用いて、まず感光体を暗所で印加電圧-6KVのコロナ放電により帯電させ初期

このように650nmと800nmに極大吸収を示す。また、第2図はこの塗料のX線回折図である。

実施例 2

前記Iで得た α 形チタニウムフタロシアニン α を実施例1と同様にして摩砕した微細化したチタニウムフタロシアニン α 1部を濃硫酸10部に5℃に保ちながら溶解し、引き続いて2時間攪拌を続けた。この溶液を氷水200部に徐々に滴下し、攪拌し、沈殿物を蒸留水で充分洗浄する。(このようにして得られた α 形チタニウムフタロシアニン α のX線回折図が第1図(c)である。)このチタニウムフタロシアニン α をアルミナビーズを用いたボールミルで20時間摩砕した後、実施例1と同様の方法で複合型電子写真感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

比較例 1

前記Iで得たチタニウムフタロシアニン α を α -クロロナフ

タレンにより再結晶精製して得た β 形チタニルフタロシアンを用いて、実施例1と同様の方法で単層形電子写真用感光体を作成し、先と同様の方法で感光体特性を測定した。

実施例 3

電荷移動物質 κ T-16(8部)、ポリアリレート樹脂(「U 100」ユニオンカーバイト社製)(8部)、及びジオキサン92部よりなる溶液を乾燥膜厚10 μ になるように塗布する。その上に実施例1と同様の方法で得た微細化したチタニルフタロシアン3部、電荷発生物質 κ P-53(1部)、電荷移動物質 κ T-16(6部)、ポリアリレート樹脂「U 100」(15部)、及びクロロホルム150部をペイントシェーカーで混合した後、乾燥膜厚5 μ になるように塗布し、複合型電子写真感光体を作成し、その感光体特性を測定し第6表にまとめた。

以上の実施例1～3及び比較例1の感光体特性を第6表にまとめて掲げる。

実施例 4～7

実施例1と同様にして得た微細化したチタニルフタロシアン3部、飽和ポリエステル樹脂(「バイロン200」御東洋紡製)1部と下記の第7表の各種溶媒210部をアルミナビーズを用いたボールミルで18時間混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にワイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚0.5 μ の電荷発生層を形成した。以下、実施例1と同様にして、複合型電子写真感光体を作成し、830nmに分光された光(光強度10mW/m²)を入射して、感光体感度(EH)を測定し、第7表にまとめた。

第 7 表

実施例	溶 媒	E _H (erg/cm ²)
4	トルエン	7.6
5	ジオキサン	7.6
6	テトラヒドロフラン	6.0
7	塩化メチレン/1,2,2-トリクロロエタン(4/4)	7.6

第 6 表

		830nm光照射		タンクスランランプ照射			V_{10}/V_0 (%)	V_0 (V)
		E _H (erg/cm ²)	E _H (erg/cm ²)	E _H (Lux·Sec)	V_{10} (V)	E _H (Lux·Sec)		
実施例 1		2.7	5.1	1.8	5	0.8	74.0	580
実施例 2		—	—	—	12	1.4	63.0	500
実施例 3		6.5	—	3.3	15	1.4	65.0	500
比較例 1		—	—	5.6	8	2.0	60.3	390

実施例 8～14

実施例1において、電荷移動物質 κ T-16の代わりに第8表に示す他の電荷移動物質を用い、種々の感光体を作成し、830nmに分光された光(光強度10mW/m²)を入射して感光体感度(EH)を測定し、第8表にまとめた。

第 8 表

実施例	電荷移動物質 κ	E _H (erg/cm ²)
8	T-9	20.0
9	T-16	5.1
10	T-17	15.3
11	T-27	4.4
12	T-30	4.6
13	T-33	5.1
14	T-34	8.0

実施例 15～20

実施例1の感光体において、さらに第9表に記載した電荷発生物質をチタニルフタロシアニンに対して50重量%添加し、種々の感光体を作成した。各々の感光体の特性は第9表にまとめる。

第 9 表

実施例	電荷発生物質	V_0 (V)	V_{90}/V_0 (%)	830nm光照射
				$E_{1/2}$ (erg/cm ²)
15	P-4	640	82	5.2
16	P-17	650	82	5.2
17	P-37	665	84	5.4
18	P-47	620	80	5.2
19	P-79	650	82	5.4
20	P-104	610	78	5.2

(b)…… α 形チタニルフタロシアニンのX線回折図

(c)…… β 形チタニルフタロシアニンのX線回折図

第2図は、 α 形チタニルフタロシアニン電荷発生層のX線回折図である。

第3図(a)～(e)は本発明に係る電子写真用感光体の拡大部分断面図である。

(1)……導電性支持体

(2)……チタニルフタロシアニン

(3)……結着剤

(4)……正孔輸送物質

(5)……電子輸送物質

(6)……電荷発生物質

(A)……電荷輸送層

(B)……電荷担体発生層

第4図は、実施例1の電子写真用感光体の分光感度を示

〔発明の効果〕

本発明の複合型電子写真用感光体は、 α 形チタニルフタロシアニンを結着剤中に分散してなる感光層を有することにより、520～900nmの広い波長領域で高い感度を有するものであり、特に700～900nm前後の光源を用いたレーザービームプリンタや液晶プリンタ用の感光体として優れている。

本発明の複合型電子写真感光体はレーザービームプリンタのみでなく、半導体レーザー等の750～850nmの光源を使用したその他の各種光記録デバイスにも応用することができる。

4. 図面の簡単な説明

(a)～(c)

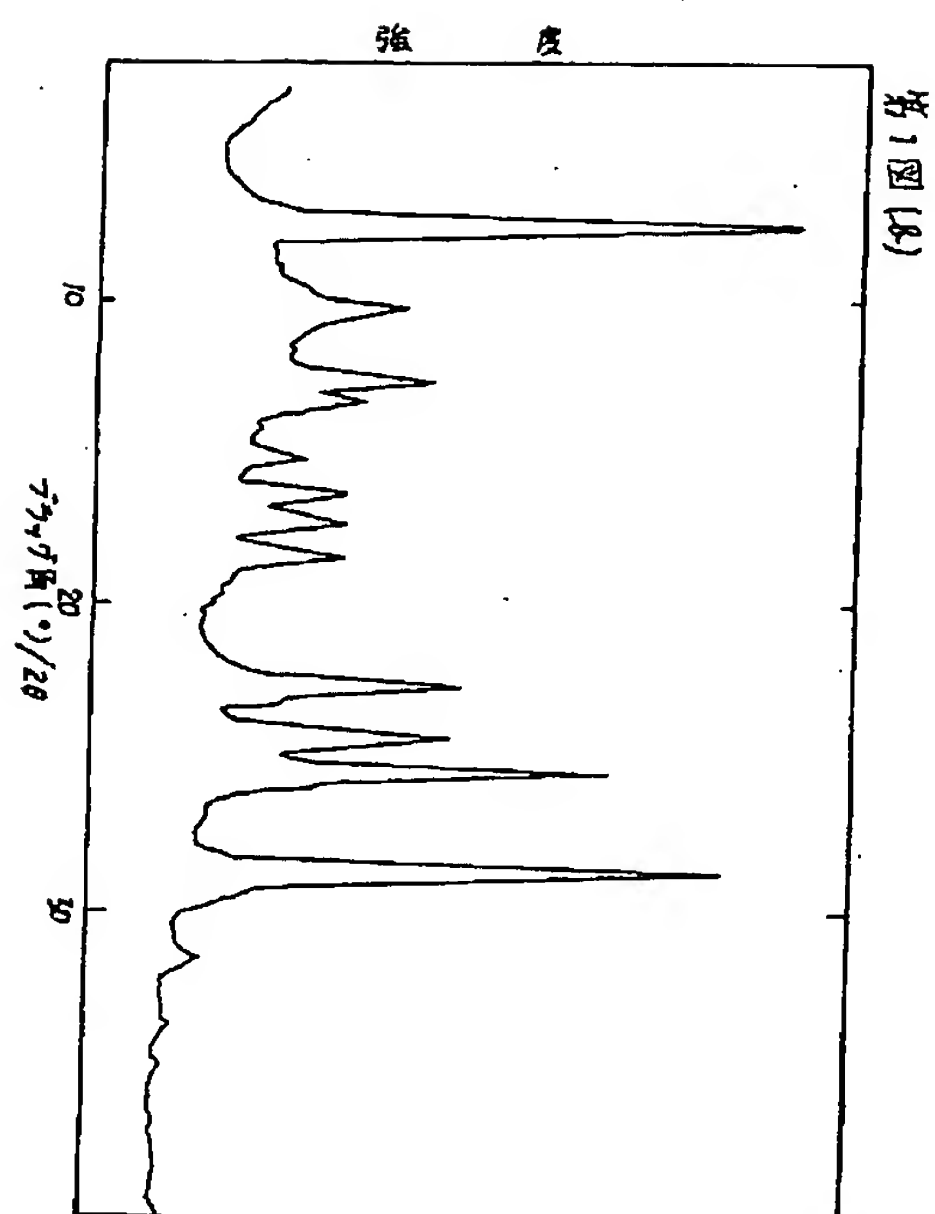
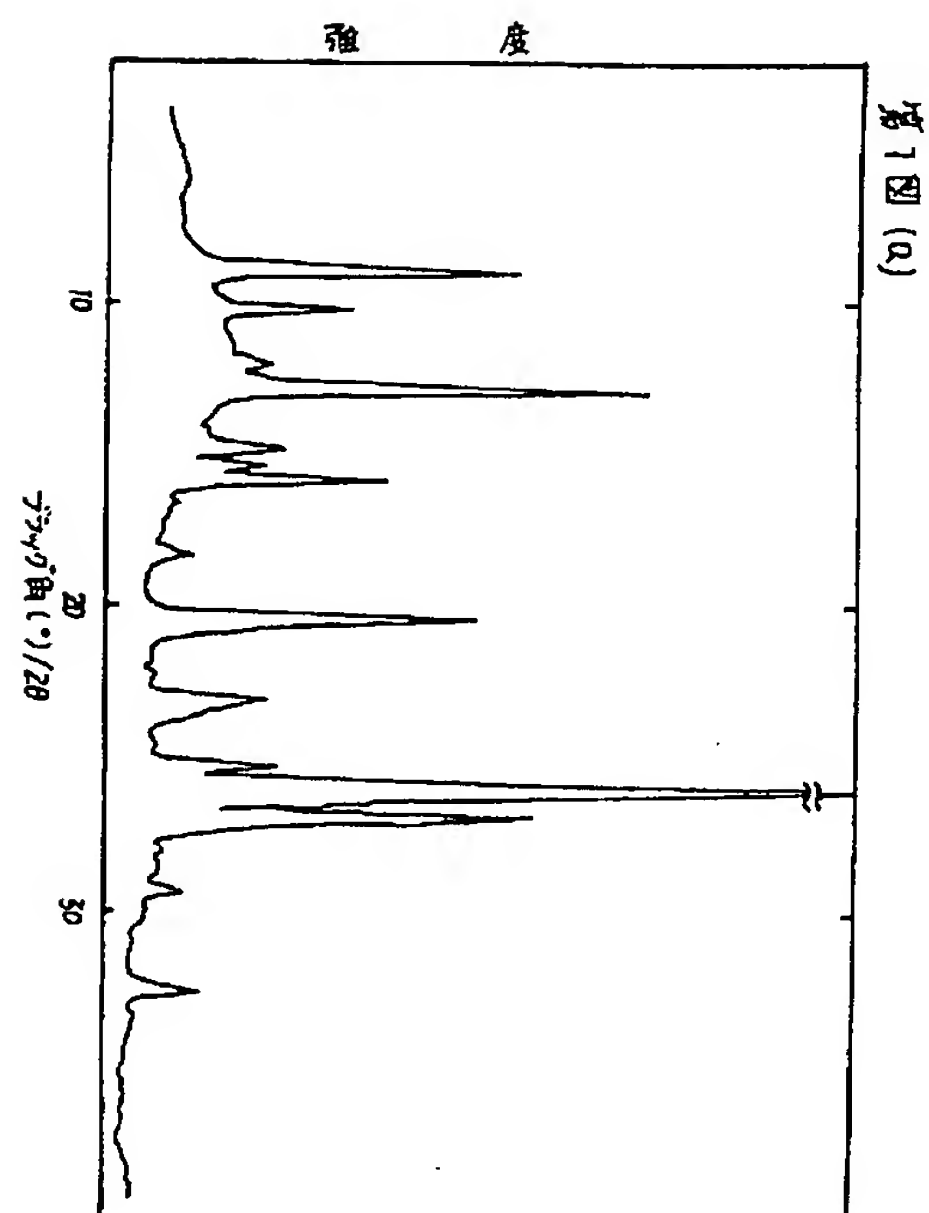
第1図はチタニルフタロシアニンのX線回折図である。

(a)……アシッドベース法処理をした α 形チタニルフタロシアニンのX線回折図

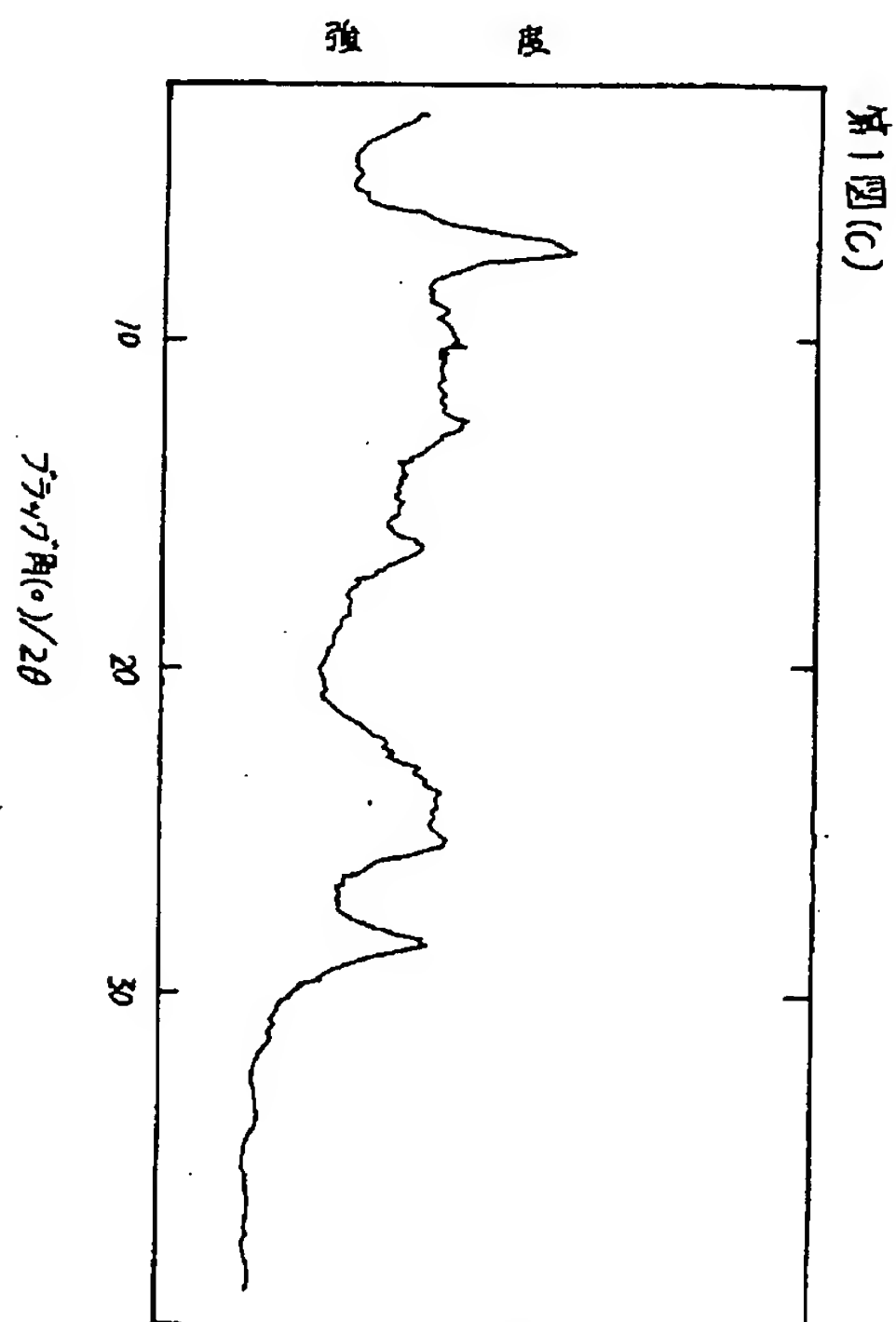
す図である。

第5図は、実施例1の感光体の電荷発生層の可視吸収スペクトルを表す図である。

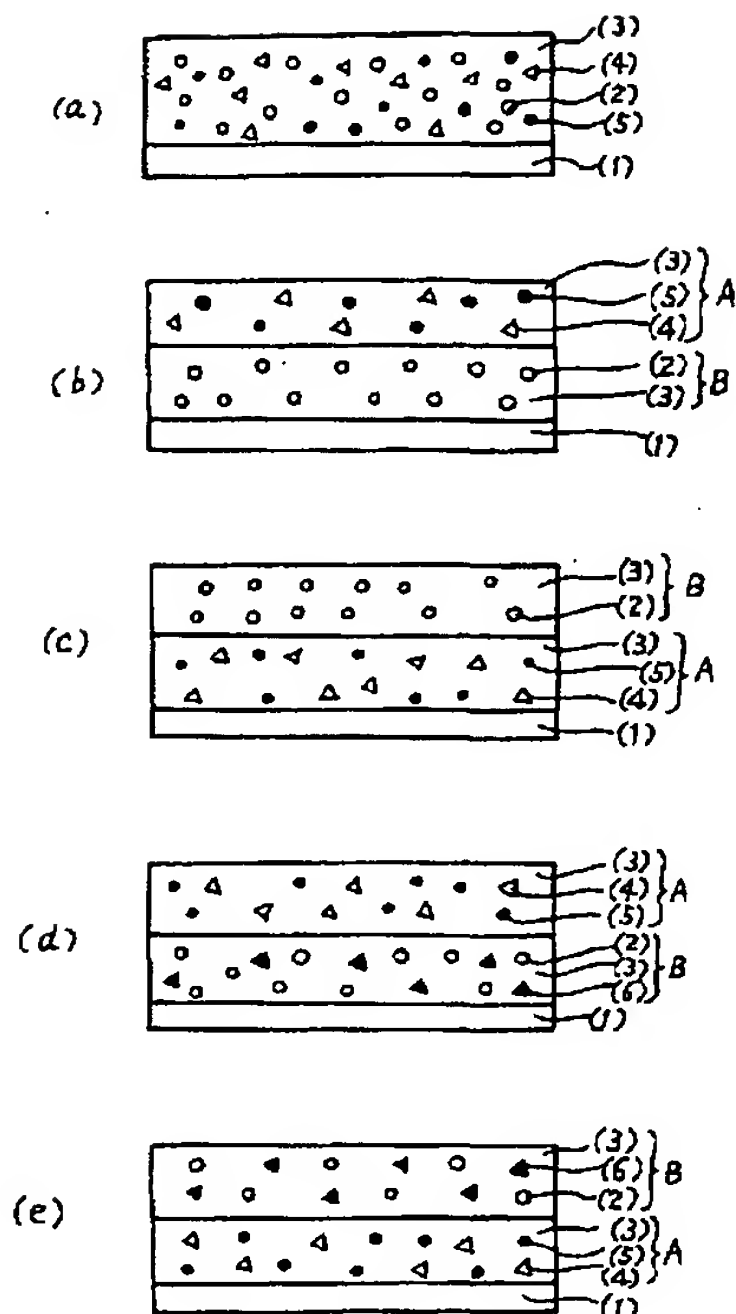
代理人 弁理士 高橋 勝利



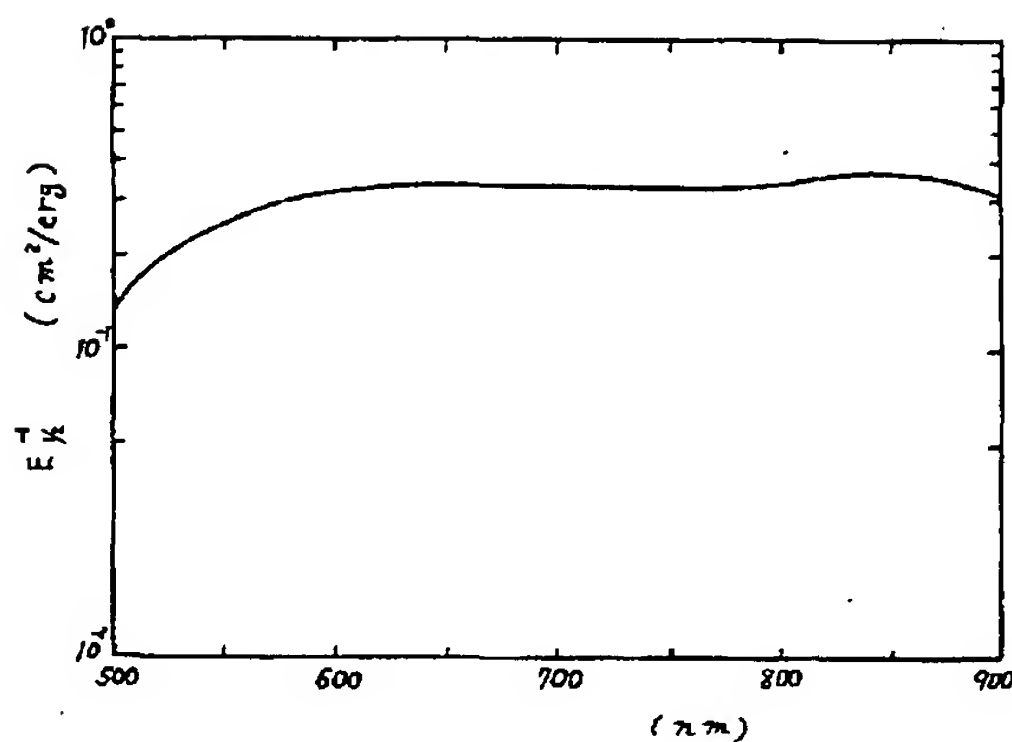
第2図 ナニルフラロシアン電荷格生層のX線回折図



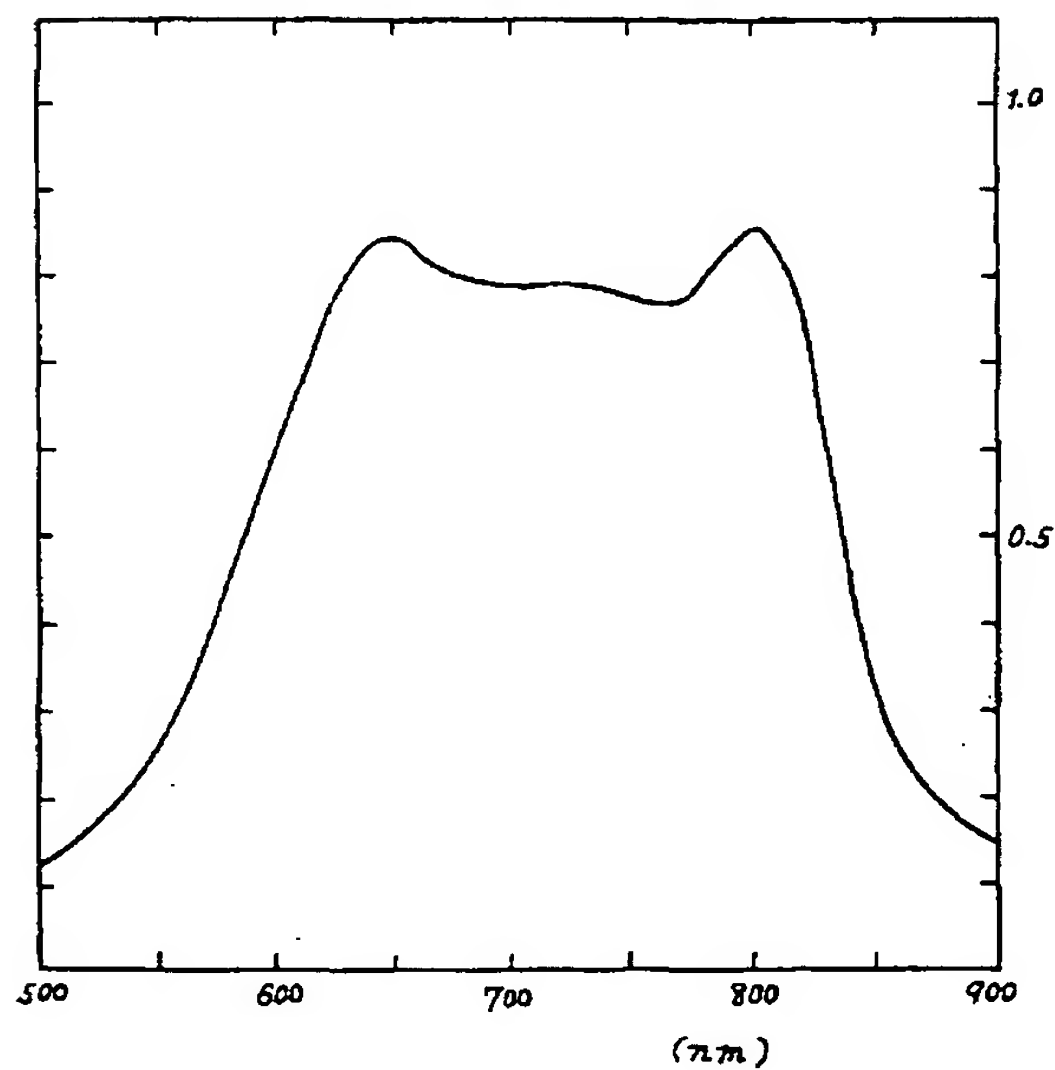
第3図



第4図 実施例1の感光体の分光感度特性



第5図 実施例1の電荷発生層の可視吸収スペクトル



手続補正書(自発)

昭和60年6月6日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第79240号

2. 発明の名称

複合型電子写真用感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面の簡単な説明の欄、並びに図面

6. 補正の内容

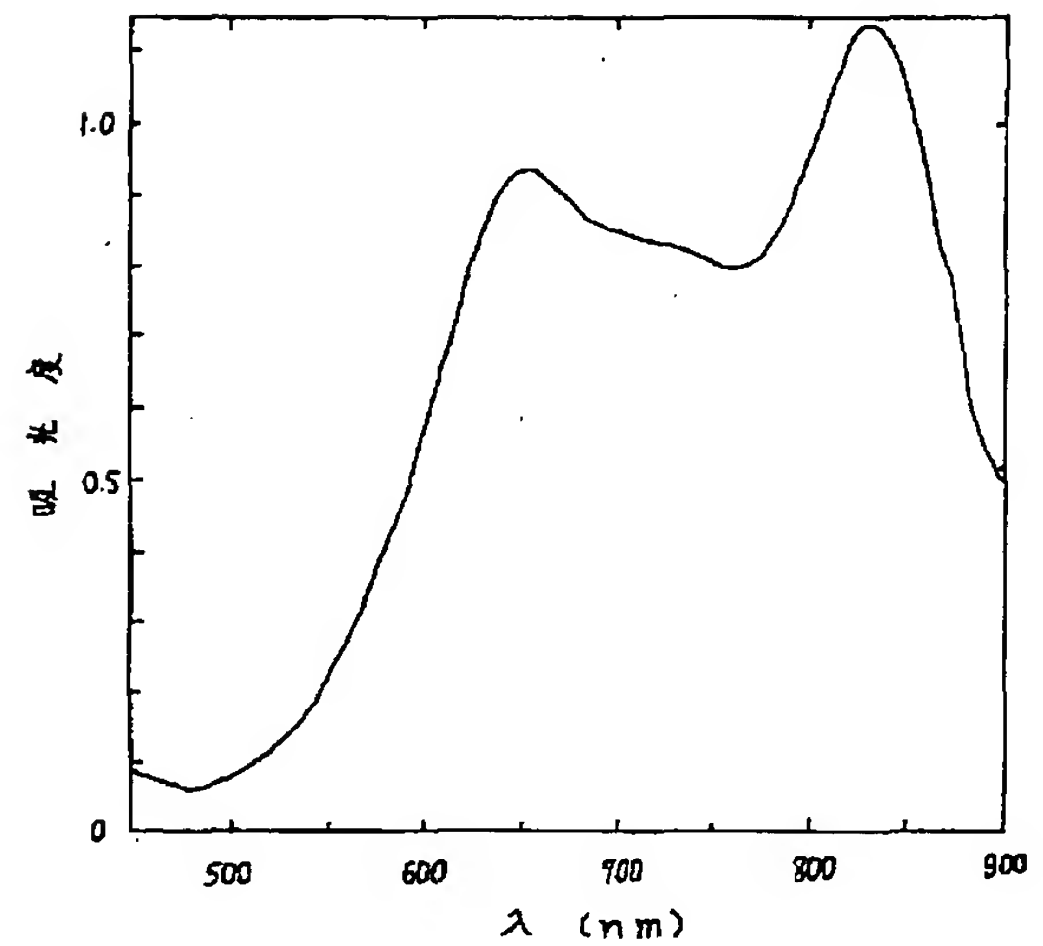
(1) 明細書第9頁の第4行の

特許庁

- 「(第1図(c))と、」の記載を、
 「(第1図(a))と、」に補正する。
- (2) 明細書第9頁の第8行の
 「(第1図(a))も」の記載を、
 「(第1図(c))も」に補正する。
- (3) 明細書第10頁下から6行の
 「ビニル共重合、キシレン樹脂、」の記載を、
 「ビニル共重合、ブチラール樹脂、キシレン樹脂、」
 に補正する。
- (4) 明細書第37頁第1行の
 「800nmに極大吸収を示す。」の記載を、
 「830nmに極大吸収を示す。」に補正する。
- (5) 明細書第37頁の下から6行の
 「第1図(c)である。」の記載を、
 「第1図(a)である。」に補正する。
- (6) 明細書第43頁下から2行の
 「(a)----アシッドペースト法処理を」の記載を、
 「(c)----アシッドペースト法処理を」に補正する。
- (7) 明細書第44頁の第2行の
 「(c)----β形チタニルフタロ」の記載を、
 「(a)----β形チタニルフタロ」に補正する。
- (8) 図面の第5図を別紙の通り補正する。

(以上)

第5図



昭 62.10.23 発行

手 続 補 正 書 25
昭和62年6月25日

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和60年特許願第79240号(特開昭61-239248号, 昭和61年10月24日発行 公開特許公報61-2393号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 (2)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
G03G 5/06	302	7381-2H

6. 補正の内容
別紙のとおり。

以上

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第79240号

2. 発明の名称

積層型電子写真用感光体

3. 補正をする者

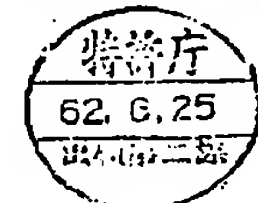
事件との関係 特許出願人 株式会社
〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号
(288) 大日本インキ化学工業株式会社
代表者 川 村 茂 邦

4. 代理人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号
大日本インキ化学工業株式会社内
電話 東京(03) 272-4511(大代表)
(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正の対象

明細書全文及び全図面。



全文訂正明細書

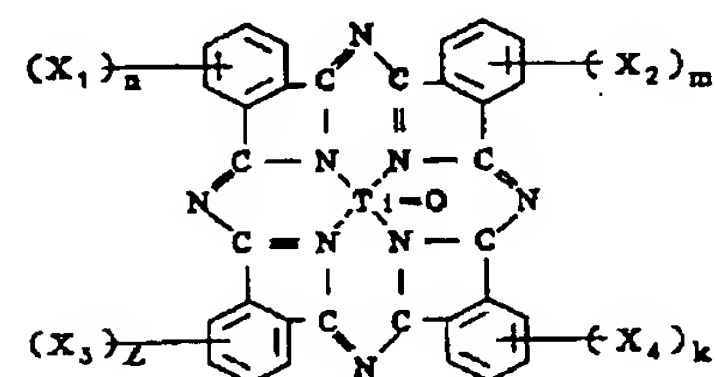
1. 発明の名称

積層型電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を設けて成る積層型電子写真用感光体において、電荷発生層をα形ナタニルフタロシアニンが結着剤中に分散して成る電荷発生層とすることを特徴とする積層型電子写真用感光体。

2. α形ナタニルフタロシアニンが、
一般式



(/)

(227)

(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は各々独立的にCl又はBrを表わし、 n 、 m 、 l 及び k は各々独立的に0又は1～4の整数を表わす。)

で表わされる α 形チタニルフタロシアニンである特許請求の範囲第1項の積層型電子写真用感光体。

3. α 形チタニルフタロシアニンがX線回折図において、 7.6° 、 10.2° 、 12.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 16.2° 、 17.2° 、 18.3° 、 22.5° 、 24.2° 、 25.3° 及び 28.6° の各ブラッグ角 2θ でピークを有する α 形チタニルフタロシアニンである特許請求の範囲第1項の積層型電子写真用感光体。

4. 電荷発生層が α 形チタニルフタロシアニンと共にビスアゾ系化合物を含有する特許請求の範囲第1項の積層型電子写真用感光体。

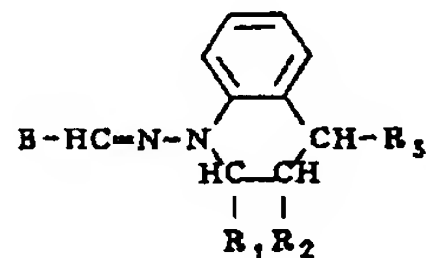
5. 電荷発生層が α 形チタニルフタロシアニンと共にペリレン系化合物を含有する特許請求の範囲第1項の積層型電子写真用感光体。

6. 電荷輸送層が正孔輸送物質と結着剤とから成る特許請求の範囲第1項の積層型電子写真用感光体。

(式中、 R_1 は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基またはアリアル基を表わし、 R_2 及び R_3 は夫々独立的に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基もしくはアリアル基を表わし、 R_4 は水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基もしくはアラルキル基を表わし、 R_5 及び R_6 は夫々独立的に置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアリアル基を表わし、 R_5 と R_6 は互に一体となって環を形成しても良い。)

で表わされるヒドラゾン系化合物である特許請求の範囲第8項の積層型電子写真用感光体。

12. キノリン環を有するヒドラゾン系化合物が、
一般式



光体。

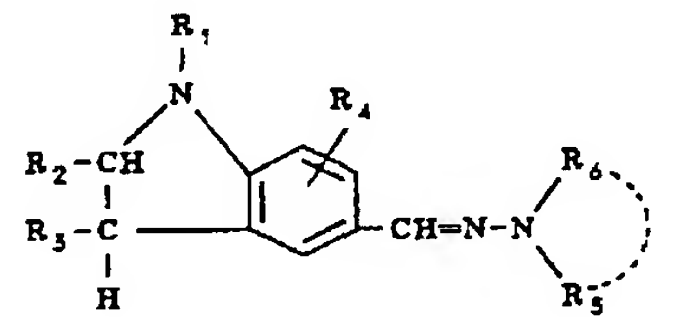
7. 正孔輸送物質がヒドラゾン系化合物である特許請求の範囲第6項の積層型電子写真用感光体。

8. ヒドラゾン系化合物がインドリン環を有するヒドラゾン系化合物である特許請求の範囲第7項の積層型電子写真用感光体。

9. ヒドラゾン系化合物がキノリン環を有するヒドラゾン系化合物である特許請求の範囲第7項の積層型電子写真用感光体。

10. 正孔輸送物質が芳香族アミン系化合物である特許請求の範囲第6項の積層型電子写真用感光体。

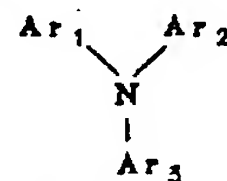
11. インドリン環を有するヒドラゾン系化合物が、
一般式



(式中、 B は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は夫々独立的に、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアリアル基を表わす。)

で表わされるヒドラゾン系化合物である特許請求の範囲第9項の積層型電子写真用感光体。

13. 芳香族アミン系化合物が、
一般式



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 は置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす。)

で表わされる特許請求の範囲第10項の積層型電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

(2) 本発明は電子写真用感光体に関し、さらに詳しく

くは、可視光から近赤外光に互る広範囲の波長領域において高い光感度を有し、特に半導体レーザーを光源として用いたレーザービームプリンタ等に適した長波長光感応性の積層型電子写真用感光体に関する。

〔従来の技術〕

フタロシアニン化合物が光導電性を示すことが1968年に発見されて以来、光電変換材料として非常に多くの研究が成されてきた。近年、ノンインパクトプリンティングテクノロジーの発展に伴って半導体レーザを書き込み用ヘッドとするレーザービームプリンターの開発研究が盛んに行なわれている。電子写真方式で用いるレーザービームプリンターでは先ず、一様にコロナ帯電された感光体にインプット信号に基づく変調されたレーザービームを走査露光して静電潜像を形成した後、トナー現像及び転写を行うことにより画像形成が行なわれる。このようなレーザー記録方式により画質の向上が計られ、特に半導体レーザーを用いることより装置の単純化、小型化、また低価格化

が報告されているが、それらはいずれも強い毒性を有し社会問題としての環境安全性が再検討されている。またアモルファスシリコンを用いる感光体は特定のドーピング法および作成法によりその感光領域を長波長域にのばす可能性があると考えられるが、現段階では成膜速度が遅く量産性に問題があり低価格の感光体とはいえない。これまで検討が行なわれたフタロシアニン化合物の中で780nm以上の長波長領域において高感度を示す化合物としては、 π 型無金属フタロシアニン、 σ 型銅フタロシアニン、バナジルフタロシアニン等を挙げることが出来る。

一方、高感度化のために、フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層とする積層型感光体が検討され、周期律表Ⅲ族及びⅣ族の金属を中心金属とするフタロシアニンのなかで、比較的高い感度を有するものが幾つか得られている。このような金属フタロシアニンに関する文献として、例えば特開昭57-211149、同57-148745、同59-36254、同59-44054、同59-30541、同

が可能となるなどの利点が生ずる。

現在、安定に動作する半導体レーザーの発振波長はほとんどが近赤外領域($\lambda > 780\text{nm}$)にある。従って、それに用いる記録用感光体は780nm以上の長波長領域において高感度を有する必要がある。この場合実用感度として要求される単色赤外光照射の半減露光量 $E_{1/2}$ は 10 erg/cm^2 以下である。このような長波長域で高感度を示す光導電性物質の中でフタロシアニン化合物は特に注目されている。

従来、電子写真用感光体にはセレン、テルル、硫化カドミウム、酸化亜鉛のような無機化合物、あるいはポリN-ビニルカルバゾール、ビスアゾ顔料のような有機化合物が用いられている。しかしこれらは多くの半導体レーザー光の波長が存在する780nm~900nmの長波長域において十分な光感度を有するとはいえず、また近年、セレン、テルル、ヒ素の合金を用いる感光体または色素増感された硫化カドミウムを用いる感光体が800nm近辺の長波長領域において高感度を有すること

59-31965、同59-36254、同59-166959などがある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、蒸着膜の作成には高真空排気装置を必要とし、設備費が高くなることから上記の如き有機感光体は高価格のもゐとならざるを得ない。

これに対し、フタロシアニンを分散せしめた樹脂溶液の塗装によって感光層を形成する方法によれば、製造が容易で製造コストも低減できるが、多くの場合、高感度感光体を製造することは難しい。この方法により、フタロシアニンを分散せしめた樹脂溶液を導電性基板上に塗装することによって電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を塗設して成る積層型感光体が検討されている。このような積層型感光体としては無金属フタロシアニン(特開昭58-182639号)やインゾウムフタロシアニン(特開昭59-155851号)を用いたものがあり、前者は800nm以下の波長域において比較的高い感度を有するものの、800nm

散の相違にも拘らず、それらのX線回折図には、共通の前記特定期間が認められる。

α形チタニルフタロシアニンはボールミル、サンドミル或いはアトライター等の摩砕装置で微細な粒子になるまで充分摩砕して使用することが好ましい。その際、摩砕剤として、通常用いられるガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズが使用でき、必要に応じて、食塩、重炭酸ソーダ等の摩砕助剤を用いることもできる。また、摩砕時に分散媒を必要とするときは摩砕時の温度で液状のものが好ましく、例えば、2-エトキシエタノール、ジクライム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン或いはポリエチレングリコール等の如き結晶形の変化を促進しないような溶媒が使用できる。

電荷発生層を構成する結着剤としては、一般に電子写真用感光体の結着剤として用いられている各種の樹脂が使用でき、好適なものとしては、例えばフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、

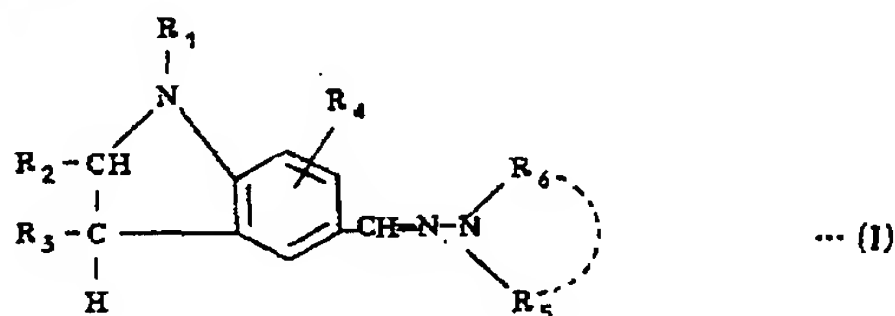
エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、キシレン樹脂、クレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、飽和ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。

電荷輸送層は正孔輸送物質と結着剤で構成される。正孔輸送物質としては例えばピラゾール系化合物、ピラズリン系化合物、オキサジアゾール系化合物、チアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ヒドラゾン系化合物、芳香族アミン系化合物、トリフェニルメタン系化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾール等に関する各種の正孔輸送物質が挙げられる。電荷輸送層を構成する結着剤としては、電荷発生層の結着剤として例示した前記樹脂を使用できる。

上記正孔輸送物質の中でヒドラゾン系化合物及び芳香族アミン系化合物がより一層好適であり、下記一般式(I)で表わされるインドリン環を有するヒドラゾン系化合物、下記一般式(II)で表わされるキノリン環を有するヒドラゾン系化合物及び下記

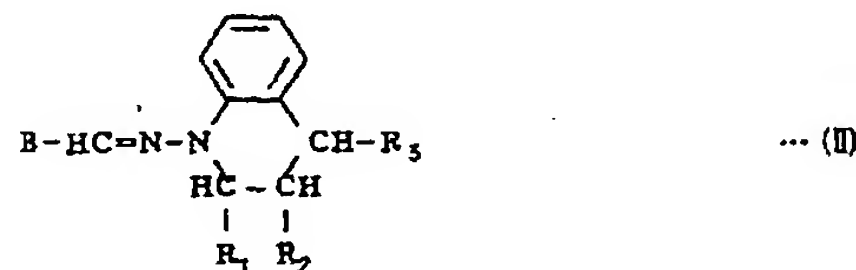
一般式(III)で表わされるアミン系化合物が特に好適である。

一般式



(式中、R₁は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基またはアリール基を表わし、R₂及びR₃は夫々独立的に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基もしくはアリール基を表わし、R₄は水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基もしくはアラルキル基を表わし、R₅及びR₆は夫々独立的に置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表わし、R₅とR₆は互に一体となって環を形成しても良い。)で表わされるヒドラゾン系化合物。

一般式



(式中、Bは置換基を有してもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示し、R₁、R₂、及びR₃は夫々独立的に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表わす。)で表わされるヒドラゾン系化合物。

一般式



(式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は置換もしくは未置換の芳香族炭素環基又は芳香族複素環基を表わす。)

昭 62. 10. 23 発行

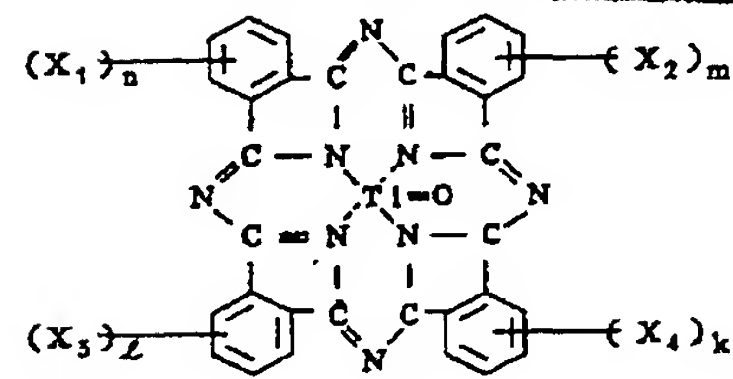
以上の長波長領域において急激に感度が低下する等の欠点を有し、後者は実用化に対して感度が不十分である等の欠点を有している。

本発明の解決課題は、上記従来技術の問題点を改良し、可視光から近赤外光に互る 500~900 nm の波長領域、特に多くの半導体レーザー光の波長が存在する 800~900 nm の長波長領域において高い光感度を有する電子写真用感光体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を設けて成る積層型電子写真用感光体において、電荷発生層をα形チタニルフタロシアニンが結着剤中に分散して成る電荷発生層とすることにより前記問題点を解決したものである。

本発明で用いられるα形チタニルフタロシアニンとはα形の結晶形を有するチタニルフタロシアニンを意味し、種々の核置換体を包含するが、前記問題点を解決するためにより一層好適なものは、一般式



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は各々独立的にCl又はBrを表わし、 n 、 m 、 l 及び k は各々独立的に0又は1~4の整数を表わす。)で表わされるα形チタニルフタロシアニンである。

本発明に用いられるα形チタニルフタロシアニンのうち、特に好適なものは、チタニルフタロシアニン($TiOPc$)、チタニルククロフタロシアニン($TiOPcCl$)及びそれらの混合物である。

本発明で使用するα形チタニルフタロシアニンは、例えば四塩化チタンとフタロジニトリルをα-クロロナフタレン溶媒中で反応させて得られる

ジクロロチタニウムフタロシアニン($TiCl_2Pc$)又は四フッ化チタンとフタロジニトリルをα-クロロナフタレン溶媒中で反応させて得られるジプロモチタニルフタロシアニン($TiBr_2Pc$)をピリジン、アミンの如きハロゲン化水素捕捉剤を含むアンモニア水中で加水分解した後引き続いて、2-エトキシエタノール、ジグリム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N -メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することにより製造することができる。

このようにして得られるα形チタニルフタロシアニンの $Cu-K\alpha$ 線を用いたX線回折図を第1図に示す。このα形チタニウムフタロシアニンは、X線回折図において 7.6° 、 10.2° 、 12.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 16.2° 、 17.2° 、 18.3° 、 22.5° 、 24.2° 、 25.3° 、 28.6° の各ブラッグ角 2θ (但し、 ± 0.2 の誤差範囲を含む。)で特性ピークを有するものである。

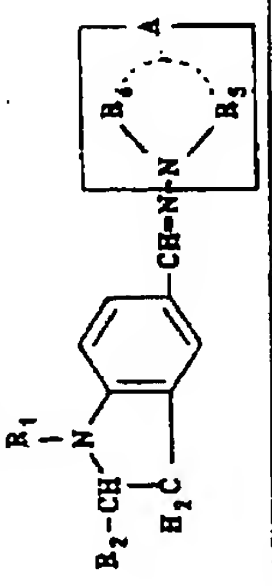
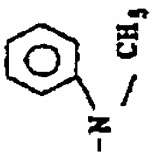
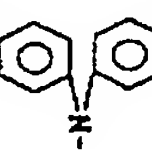
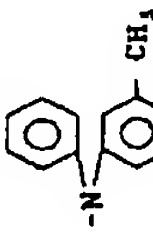
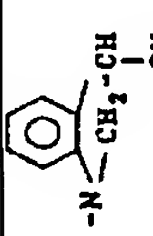
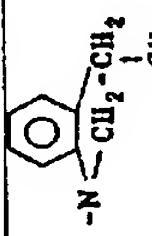
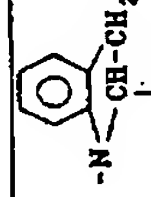
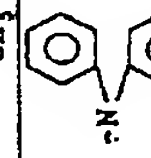
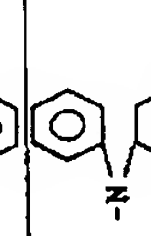
上記加水分解反応においてハロゲン化水素捕捉

剤を使用しないときは、アシッドペースト法に従って、加水分解生成物を濃硫酸に溶解させ、その溶解液を氷水中に注ぎ入れ、生ずる沈澱物を濾取、洗浄する方法によってα形チタニルフタロシアニンを製造することができる。アシッドペースト法はα形フタロシアニンの一般的製造方法としてよく知られており、例えばモザー・アンド・トーマス著「フタロシアニン化合物」(1963年発行)に記載されている。このアシッドペースト法によって製造されるα形チタニルフタロシアニンは、結晶サイズが極小サイズとなるので、そのX線回折図における特性ピークの出方は第2図に示すごとくシャープではないが、前記電子供与性溶剤で処理すればそのX線回折図は第1図と同様のシャープなものとなるものであり、また光導電特性もハロゲン化水素捕捉剤を使用する前記方法により製造されるα形チタニルフタロシアニン同等である。

本発明で使用するα形チタニルフタロシアニンは、ハロゲン原子又はその置換位置又はその置換

で表わされる芳香族アミン系化合物。
次に上記一般式(I)，(II)及び(III)で表わされる化合物の具体例をそれぞれ第1表，第2表及び第3表に掲げる。

第 1 表 (その1)

インドリオン環を有するピロラジン系化合物				
				
添加剤	-R ₁	-R ₂	A 構造	
T-1	-CH ₃	-H		
T-2	-CH ₃	-H		
T-3	-CH ₃	-H		
T-4	-CH ₃	-H		
T-5	-CH ₃	-H		
T-6	-C ₂ H ₅	-H		
T-7	-C ₂ H ₅	-H		
T-8	-C ₂ H ₅	-H		

第 1 表 (その2)

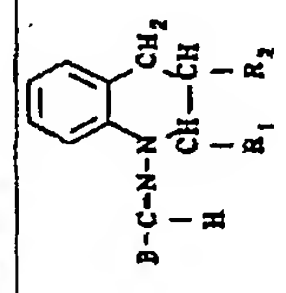
添加剤名	-R ₁	-B ₂	A 構造
T-9	-C ₂ H ₅	-H	
T-10	-C ₂ H ₅	-H	
T-11	-CH ₃	-CH ₃	
T-12	-CH ₃	-CH ₃	
T-13	-C ₆ H ₉	-CH ₃	
T-14	-C ₆ H ₉	-CH ₃	
T-15	-CH ₃		
T-16			
T-17			

第 1 表 (その3)

T-18	
T-19	

第 2 表 (その1)

キノリン環を有するピラゾン系化合物				
添加剤名	B 構造	-R ₁	-R ₂	
T-20		-H	-H	
T-21		-H	-H	
T-22		-H	-H	
T-23		-H	-H	
T-24		-H	-H	
T-25		-H	-H	
T-26		-H	-H	
T-27		-H	-H	
T-28		-H	-H	



第 2 表 (その2)

添加剤名	B 構造	-R ₁	-R ₂	
T-29		-CH ₃	-H	
T-30		-H	-H	
T-31		-H	-H	
T-32		-H	-CH ₃	
T-33		-CH ₃	-H	
T-34		-H	-H	
T-35		-CH ₃	-H	
T-36		-CH ₃	-H	

昭 62.10.23 発行

第 3 表

芳香族アミン系化合物			
	$\begin{array}{c} \text{Ar}_1 \quad \text{Ar}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ar}_3 \end{array}$		
添加剤名	-Ar ₁	-Ar ₂	-Ar ₃
T-37	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>
T-38	<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>	<chem>CC1=CC=CC=C1</chem>

本発明に係る電子写真用感光体は約500～900nmの波長領域全域に亘って高い分光感度を有するから半導体レーザープリンター用感光体としては勿論のこと普通複写機用感光体としても使用できる。しかし、約500nm以下の短波長領域においては波長の減少に伴って分光感度が低下する性質を有するから、カラー複写機用感光体と

して使用するには、約500nm以下の短波長領域、特に約400～500nmの波長領域における分光感度を高める必要がある。その場合、電荷発生層中にα形チタニルフタロシアニンと共にビスアゾ系化合物、ペリレン系化合物等の他の電荷発生物質を添加すると有効である。これらの化合物の好適な添加量は電荷発生層に対して10～70重量%、好ましくは30～50重量%である。

ビスアゾ系化合物の好適な具体例を第4表にまとめて掲げる。

第 4 表 (その1)

ビスアゾ系化合物			
<chem>O=C(O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)C(=O)Nc4ccccc4</chem>			
添加剤名	構造	添加剤名	構造
p-1	<chem>Clc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)Cl</chem>	p-9	<chem>CC(=O)Oc1ccc(cc1)Oc2ccccc2</chem>
p-2	<chem>COc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)OC</chem>	p-10	<chem>c1ccc(cc1)-c2cc3ccccc3cc2</chem>
p-3	<chem>c1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)/C=C/c3ccc(cc3)</chem>	p-11	<chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)C</chem>
p-4	<chem>c1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)/C=C/c3ccc(cc3)/C=C/c4ccc(cc4)</chem>	p-13	<chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)C</chem>
p-5	<chem>c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)</chem>	p-14	<chem>c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)</chem>
p-6	<chem>c1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)/C=C/c3ccc(cc3)C#N</chem>	p-15	<chem>c1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)/C=C/c3ccc(cc3)</chem>
p-7	<chem>c1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)/C=C/c3ccc(cc3)</chem>	p-16	<chem>c1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(cc2)/C=C/c3ccc(cc3)</chem>
p-8	<chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)C</chem>	p-17	<chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)C</chem>

第 4 表 (その 3)

添加剤 名	—E—構造	-X	添加剤 名	—E—構造	-X
p-30		-H	p-33		-H
p-31		-H	p-34		-H
p-32		-H	p-35		-H
p-33		-H	p-36		-H
p-37		-H	p-39		-H
p-38		-H	p-40		-H

(236) 101

第 4 表 (その 2)

添加剤 名	—D—構造	添加剤 名	—D—構造
p-18		p-21	
p-19		p-22	
p-20		p-23	
p-12			
p-24		p-27	
p-25		p-28	
p-26		p-29	

昭 62. 10. 23 発行

第 4 表 (その4)

添加剤 系	-G- 構造	添加剤 系	-G- 構造
p-41		p-43	
p-42		p-44	
添加剤 系	①- 構造	-Y	②- 構造
p-45		-C ₂	
p-46		-C ₂	
p-47		-C ₂	
p-48		-C ₂	
p-49		-C ₂	
p-50		-C ₂	

昭 62. 10. 23 発行

第 4 表 (その5)

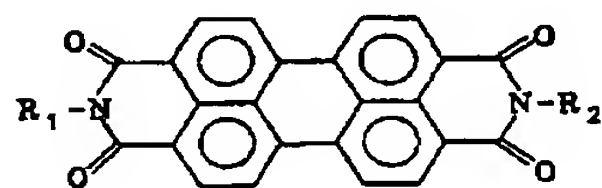
添加剤 系	①- 構造	-Y	②- 構造	-Y
p-57		-C ₂		-C ₂
p-58		-C ₂		-C ₂
p-59		-C ₂		-C ₂
p-60		-C ₂		-C ₂
p-61		-C ₂		-C ₂
p-62		-C ₂		-C ₂
p-63		-C ₂		-C ₂
p-64		-C ₂		-C ₂
p-65		-C ₂		-C ₂
p-66		-C ₂		-C ₂

第 4 表 (その6)

添加剤 名	①-構造	-Y	添加剤 名	②-構造	-Y
p-77		-CH ₃	p-86		-OCH ₃
p-78		-CH ₃	p-87		-NO ₂
p-79		-CH ₃	p-88		-NO ₂
p-80		-CH ₃	p-89		-NO ₂
p-81		-CH ₃	p-90		-NO ₂
p-82		-OCH ₃	p-91		-NO ₂
p-83		-OCH ₃	p-92		-H
p-84		-OCH ₃	p-93		-H
p-85		-OCH ₃	p-94		-Br

約 500 nm 以下の短波長領域における感光体の
分光感度を向上させるのに有効なペリレン系化合
物としては、例えば、

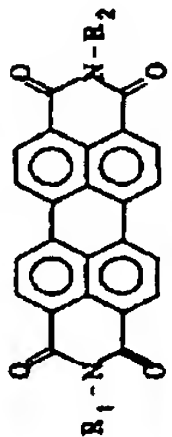
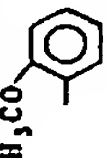

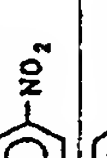
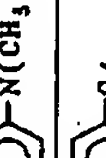
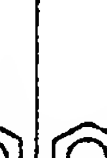
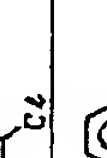
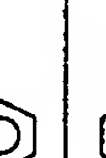
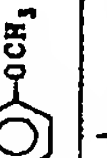
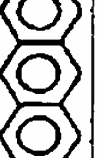






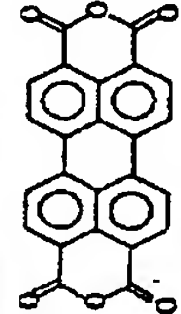
一般式



(式中、R₁ 及び R₂ はそれぞれ独立的に水素原子
又は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール
基、アルキルアリール基或はアミノ基を表わす。)
で表わされるペリレン系化合物を挙げることがで
きる。

ペリレン系化合物の好適な具体例を第 5 表にま
とめて掲げる。

第 5 表

メリレン系化合物			
			
添加剤 No.	-R ₁ 及び -R ₂	添加剤 No.	-R ₁ 及び -R ₂
p-95	-NH ₂	p-107	
p-96	-H	p-108	
p-97	-CH ₃	p-109	
p-98	-CH ₂ CH ₃	p-110	
p-99	-(CH ₂) ₂ CH ₃	p-111	
p-100	-(CH ₂) ₄ CH ₃	p-112	
p-101	-CH ₂ CH ₂ OH	p-113	
p-102	-(CH ₂) ₃ -OCH ₃	p-114	
p-103		p-115	
p-104		p-116	
p-105		p-117	
p-106			
p-118			

本発明の電子写真用感光体は、例えば、前記した微細化されたα形チタニルフタロシアニンを適当な有機溶剤中に溶解した樹脂の溶液に加え常法の分散機（ボールミリング、ペイントシェーカー、レッドデビル、超音波分散機等）により均一に分散させ、これを導電性支持体上に、塗布、乾燥することにより作製できる。塗布は、通常ロールコーター、ワイヤーバー、ドクターブレードなどを用いる。

適当な溶媒としては、例えば、ベンゼンやトルエンの如き芳香族炭化水素類；アセトンやブタノンの如きケトン類；メチレンクロライドやクロロホルムの如きハロゲン化炭化水素類；エチルエーテルの如きエーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き環状エーテル類；酢酸エチル、メチルセロソルブアセテートの如きエステル類が挙げられ、これらの一種又は二種以上を用いることができる。

第3図及び第4図は本発明の電子写真用感光体の断面構造を示したものである。第3図の感光体

は、導電性支持体1の上に電荷発生層5を設け、その上に電荷輸送層6を積層したものである。電荷発生層5はα形チタニルフタロシアニン2を結着剤3中に分散させて成るものであり、電荷輸送層6は正孔輸送物質4を結着剤3中に溶解又は分散させて成るものである。第4図の感光体は、導電性支持体1の上に電荷輸送層6を設け、その上に電荷発生層5を積層したものであり、それら両層の構成は上記と同様である。

第3図及び第4図のいずれの感光体においても、電荷発生層の厚さは好ましくは5μ以下、更に好ましくは0.01～2μであり、電荷輸送層の厚さは好ましくは、3～50μ、更に好ましくは、5～20μである。

本発明の電子写真用感光体中のα形チタニルフタロシアニン化合物の割合は、電荷発生層に対して0.05～90重量％、好ましくは15～50重量％であり、正孔輸送物質の割合は電荷輸送層に対して10～90重量％、好ましくは10～60重量％である。なお、本発明の感光体の作製にお

いては、粘着剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体の導電性支持体には、例えばアルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは導電処理を施した紙などが用いられる。

本発明の感光体には導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層またはバリア層を設けることができる。これらの層の材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、カゼイン、ポリビニルアルコールなどが使用でき、その膜厚は 1μ 以下が望ましい。

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例中の電荷輸送物質 α 又は、電荷発生物質 β は、前掲第1～5表に記載した、化合物 α を表す。

各例中の「部」はすべて、ことわりのない限り「重量部」を表わす。

(5部)をアルミナビーズ(60部)を用いたボールミルにより、64時間摩砕した。その微細化チタニルフタロシアニン3部、飽和ポリエステル樹脂(「バイロン200」(株)東洋紡製)1部、クロロホルム210部をアルミナビーズを用いたボールミルで18時間混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にワイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚 0.3μ の電荷発生層を形成した。この電荷発生層の上に、電荷輸送物質 α T-16(5部)、ポリカーボネート樹脂(「パンライト-1250W」帝人化成(株)製)5部をクロロホルム63部に溶かした溶液をワイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚 10μ の電荷輸送層を形成し、積層型電子写真用感光体を作成した。

この感光体の感度を「ペーパーアナライザー-SP-428」(川口電機製作所社製)を用いて、まず感光体を暗所で印加電圧 -6 kV のコロナ放電により帯電させ初期電位(V_0)を測定し、次に10秒間暗所に放置し10秒後の表面電位保持率(V_{10}/V_0)を測定した。ついで、タンダステンラ

〔実施例〕

I. α 形チタニルフタロシアニンの製造

フタロジニトリル40gと4塩化チタン18g及び α -クロロナフタレン500mlの混合物を窒素気流下 $240\sim 250^\circ\text{C}$ で3時間加熱撹拌して反応を完結させた。その後ろ過し、生成物であるジクロロチタニウムフタロシアニンを得た。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンを濃アンモニア水300ml及びピリジン300mlと共に1時間加熱還流し、目的物である α 形チタニルフタロシアニン18gを得た。生成物はアセトンにより、ソックスレー抽出器で充分洗浄を行った。

この生成物を質量スペクトル分析したところ、チタニルフタロシアニン($M^+ 576$)を主成分とし、クロル化チタニルフタロシアニン($M^+ 610$)を少量含むものであった。第1図は、この α 形チタニルフタロシアニンのX線回折図である。

II. 電子写真用感光体の製造

実施例1

前記Iにより得た α 形チタニルフタロシアニン

シブから、その表面照度5ルクスで光照射を行い、表面電位が $1/2$ 又は $1/5$ に減少するまでの時間を測定する方法で光感度 $E_{1/2}$ 及び $E_{1/5}$ を測定した。

また、同様にして露光開始後15秒後の表面電位(V_{15})も測定した。

更に830nmに分光された光(光強度 10 mw/m^2)を照射して測定し、同様に光感度($E_{1/2}$, $E_{1/5}$)を測定した。

この感光体の分光感度は第5図に示すように、520～900nmの広い範囲でレーザープリンター用感光体の実用化感度 $E_{1/2}=10\text{ erg/cm}^2$ ($E_{1/2}^{-1}=0.1\text{ cm}^2/\text{erg}$)を超えている。

第6図はこの感光体のX線回折図である。

また、この感光体の電荷発生層と同じ層を透明なPETフィルム上に塗布形成した。第7図はその可視吸収スペクトルである。

実施例2

前記Iで得た α 形チタニルフタロシアニンを実施例1と同様にして摩砕した微細化したチタニル

フタロシアニン 1 部を濃硫酸 10 部に 5℃に保ちながら溶解し、引き続いて 2 時間撹拌を続けた。この溶液を氷水 200 部に徐々に滴下し、撹拌し、沈殿物を蒸留水で充分洗浄した。このようにして得られた α 形チタニルフタロシアニンの X 線回折図が第 2 図である。この α 形チタニウムフタロシアニンをアルミナビーズを用いたボールミルで 20 時間摩砕した後、この摩砕した α 形チタニルフタロシアニンを用いて実施例 1 と同様の方法で積層型電子写真用感光体を作成し、その感光体特性を測定した。

比較例 1

前記 1 で得た α 形チタニルフタロシアニンを α -クロロナフタレンにより再結晶精製して得た β 形チタニルフタロシアニンを用いて、実施例 1 と同様の方法で積層型電子写真用感光体を作成し、その感光層の分光感度特性を測定した。

また、上記比較例の電荷発生層と同一の層を PET フィルム上に塗設し、その可視吸収スペクトルを測定した。

第 8 図は、 β 形チタニルフタロシアニンの X 線回折図である。比較例 1 の感光体の分光感度特性は第 5 図に、電荷発生層の可視吸収スペクトルは第 7 図にそれぞれ点線で示した。

第 5 図及び第 7 図から明らかなように、 α 形チタニルフタロシアニンを用いた本発明の感光体は、 β 形チタニルフタロシアニンを用いた比較例の感光体に比べると、800 nm 以上の長波長領域における分光感度特性と吸光特性において明らかに優れている。

実施例 3

電荷輸送物質 $T-16$ (8 部)、ポリアリレート樹脂 (「U100」ユニオンカーバイド社製) (8 部)、及びジオキサン 92 部よりなる溶液を アルミニウム酸ポリエステルフィルム上に乾燥膜厚 10 μ になるように塗布乾燥した。その上に実施例 1 と同様の方法で得た微細化した α 形チタニルフタロシアニン 3 部、電荷発生物質 $P-53$ (1 部)、電荷輸送物質 $T-16$ (6 部)、ポリアリレート樹脂「U100」(15 部)、及びクロロホルム 150 部をペイントシェーカーで混

合した後、乾燥膜厚 5 μ になるように塗布し、積層型電子写真用感光体を作成した。その感光体特性を測定し第 6 表にまとめた。

以上の実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の感光体特性を第 6 表にまとめて掲げる。

第 6 表

	V_0 (V)	$V_{0.5}/V_0$ (%)	タンクステンランプ照射		890 nm 光照射	
			$E1/2$ (Lux·Sec)	$E1/5$ (Lux·Sec)	$E1/2$ (erg/cm ²)	$E1/5$ (erg/cm ²)
実施例 1	580	76.0	0.8	1.8	27	5.1
実施例 2	500	63.0	1.4	—	4.2	7.6
実施例 3	500	65.0	1.4	3.3	6.5	9.8
比較例 1	390	60.3	2.0	5.6	8.0	22.4

実施例 4 ~ 7

実施例 1 と同様にして得た微細化したチタニルフタロシアン 3 部、飽和ポリエステル樹脂（「バイロン 200」(株) 東洋紡製）1 部と下記の第 7 表の各種溶媒 210 部をアルミナビーズを用いたボールミルで 18 時間混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にワイヤーバーで塗布乾燥し、乾燥膜厚 0.3 μ の電荷発生層を形成した。それ以外は実施例 1 と同様にして、積層型電子写真用感光体を作成し、830 nm に分光された光（光強度 10 mw/m^2 ）を照射して、感光体の感度（ $E1/5$ ）を測定し、第 7 表にまとめた。

第 7 表

実施例	溶 媒	$E1/5(\text{erg}/\text{cm}^2)$
4	トルエン	7.6
5	ジオキサン	7.6
6	テトラヒドロフラン	6.0
7	塩化メチレン/1,2,2-トリクロロエタン (6/4)	7.6

実施例 8 ~ 14

実施例 1 において、電荷輸送物質 $T-16$ の代わりに第 8 表に示す他の電荷輸送物質を用い、種々の感光体を作成した。この感光体に 830 nm に分光された光（光強度 10 mw/m^2 ）を入射して感光体の感度（ $E1/5$ ）を測定し、第 8 表にまとめた。

第 8 表

実施例	電荷輸送物質名	$E1/5(\text{erg}/\text{cm}^2)$
8	T-9	20.0
9	T-16	5.1
10	T-17	15.3
11	T-27	4.4
12	T-30	4.6
13	T-33	5.1
14	T-34	8.0

実施例 15 ~ 20

実施例 1 の感光体において、電荷発生層中に第 9 表に記載した電荷発生物質を α 形チタニルフタロシアンに対して 30 重量部添加した種々の感光体を作成した。各々の感光体の特性を第 9 表にまとめた。

第 9 表

実施例	電荷発生物質名	$V_0(\text{V})$	$V_{10}/V_0(\%)$	450 nm 光照射		830 nm 光照射	
				$E1/5(\text{erg}/\text{cm}^2)$	$E1/5(\text{erg}/\text{cm}^2)$	$E1/5(\text{erg}/\text{cm}^2)$	$E1/5(\text{erg}/\text{cm}^2)$
15	P-4	640	82	12.3	5.2	5.2	5.2
16	P-17	650	82	15.1	5.2	5.2	5.2
17	P-37	665	84	12.1	5.4	5.4	5.2
18	P-47	620	80	16.8	5.2	5.2	5.4
19	P-79	650	82	16.2	5.4	5.4	5.2
20	P-104	610	78	19.5	5.2	5.2	5.2

〔発明の効果〕

本発明の積層型電子写真用感光体は、 α 形チタニルフタロシアンを結着剤中に分散してなる感光層を有することにより、520 ~ 900 nm の広い波長領域で高い感度を有するものであり、特に 700 ~ 900 nm 前後の光源を用いたレーザービームプリンタや液晶プリンタ用の感光体として優れている。

本発明の積層型電子写真用感光体はレーザービームプリンタのみでなく、半導体レーザー等の 750 ~ 850 nm の光源を使用したその他の各種光記録デバイスにも応用することができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は α 形チタニルフタロシアンの X 線回折図である。

第 2 図はアシッドペースト法処理をした α 形チタニルフタロシアンの X 線回折図である。

第 3 図及び第 4 図は本発明に係る電子写真用感光体の拡大部分断面図である。

1 … 導電性支持体、2 … チタニルフタロシアン

昭 62.10.23 発行

ン、3…結着剤、4…正孔輸送物質、5…電荷発生層、6…電荷輸送層。

第5図は、実施例1と比較例1の各々の電子写真感光体の分光感度を示す図である。

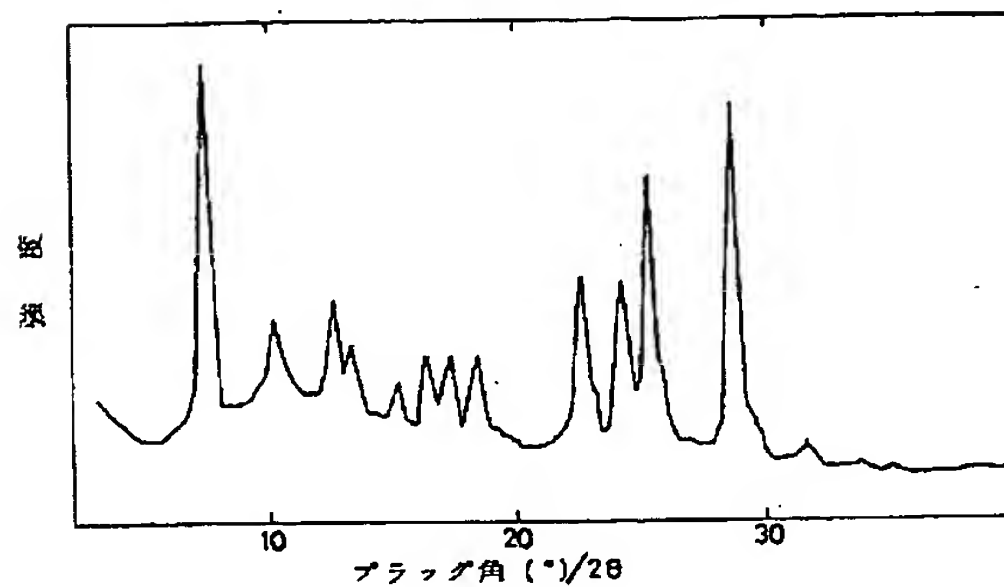
第6図は、実施例1の感光体の電荷発生層の分光感度を示す図である。

第7図は実施例1と比較例1の各々の電子写真感光体の電荷発生層の可視吸収スペクトルを示す図である。

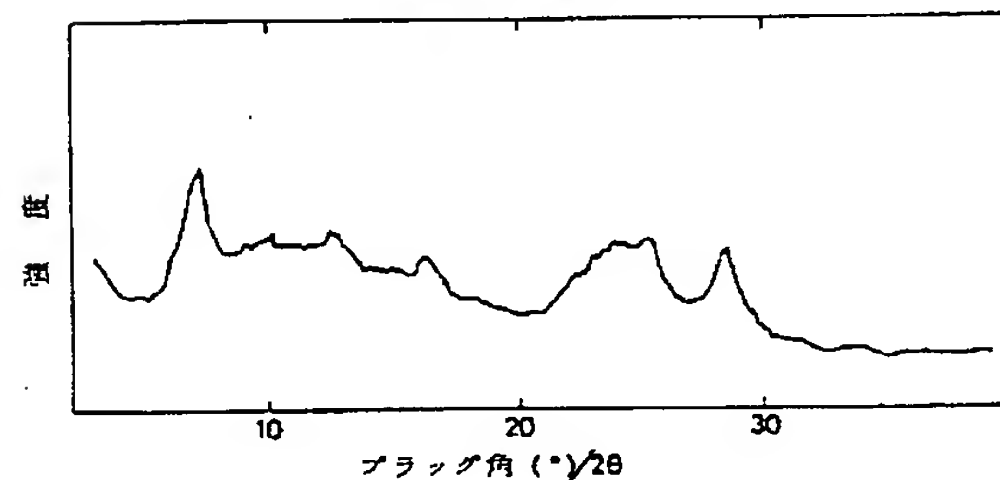
第8図は β 形チタニルフタロシアニンのX線回折図である。

代理人 弁理士 高橋 勝利

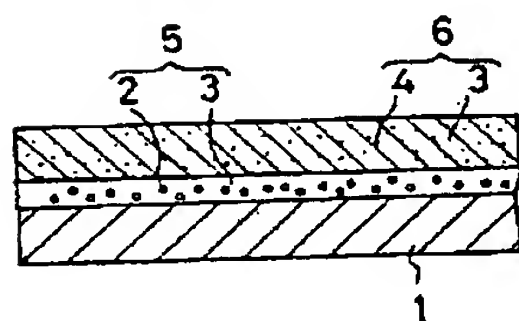
第 1 図



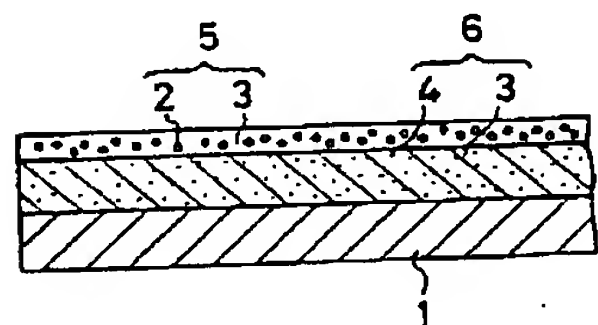
第 2 図



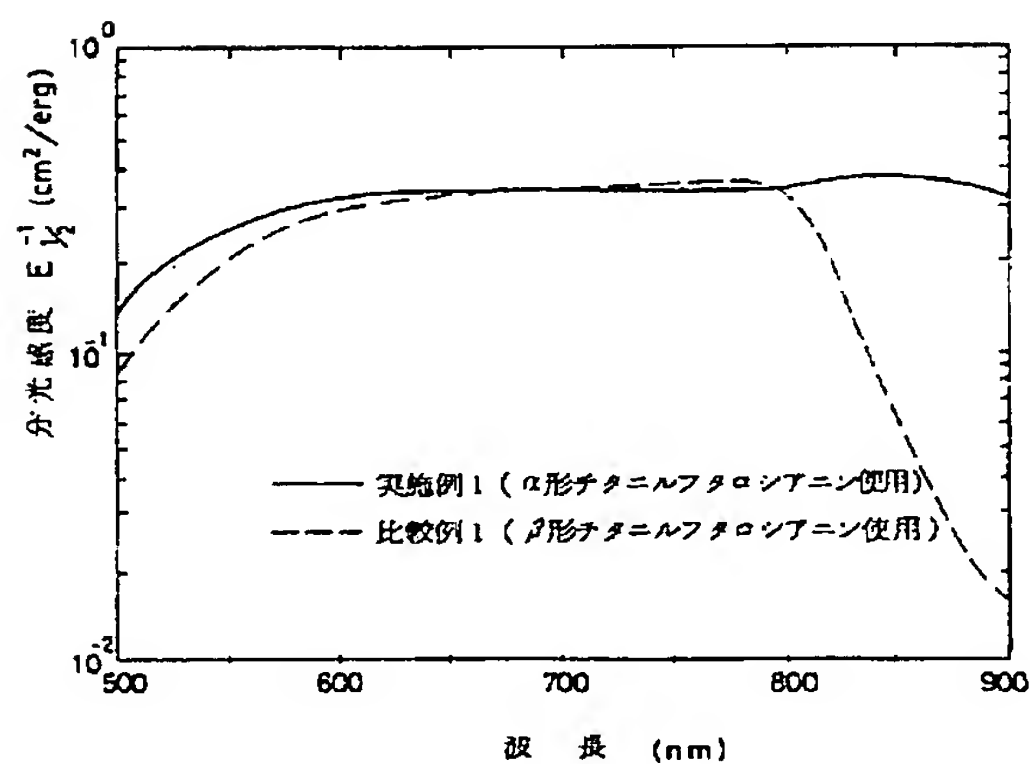
第 3 図



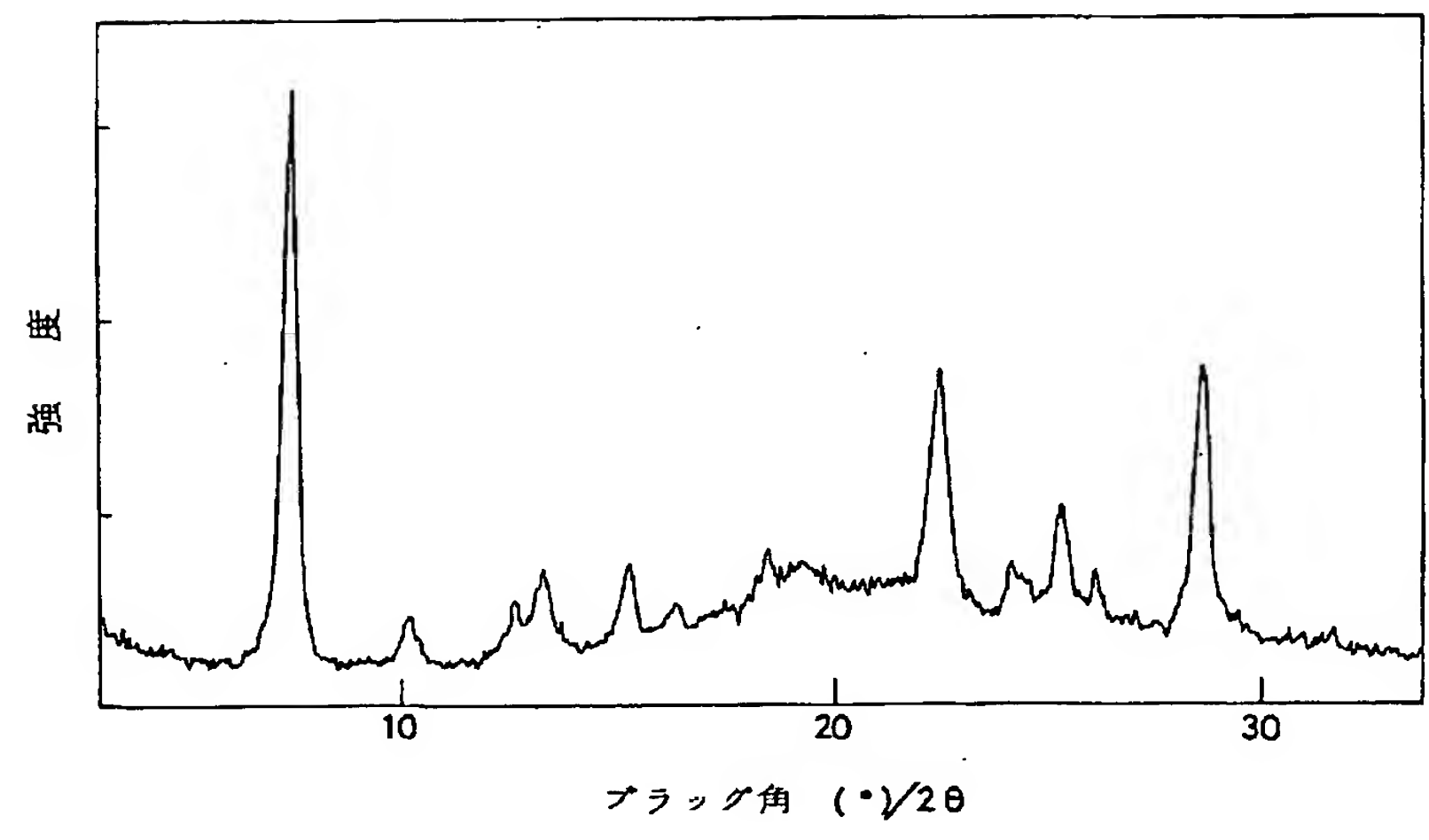
第 4 図



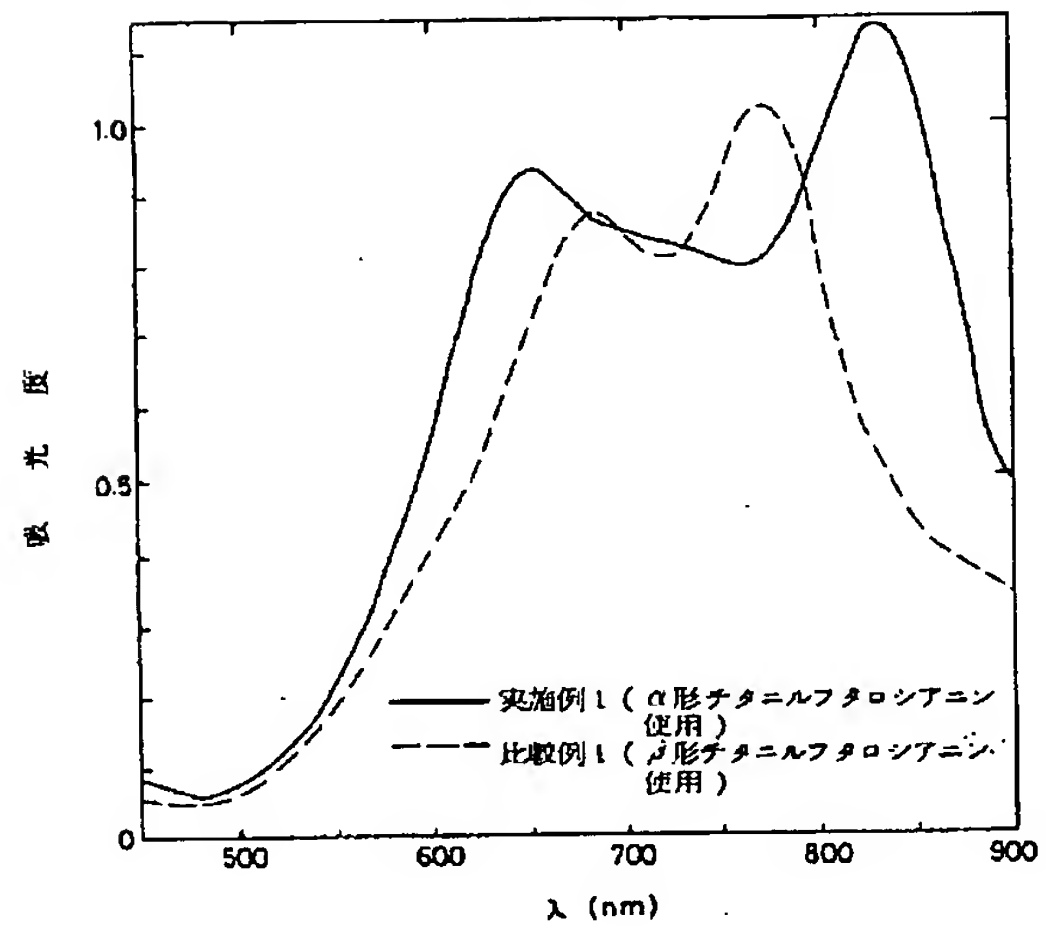
第 5 図



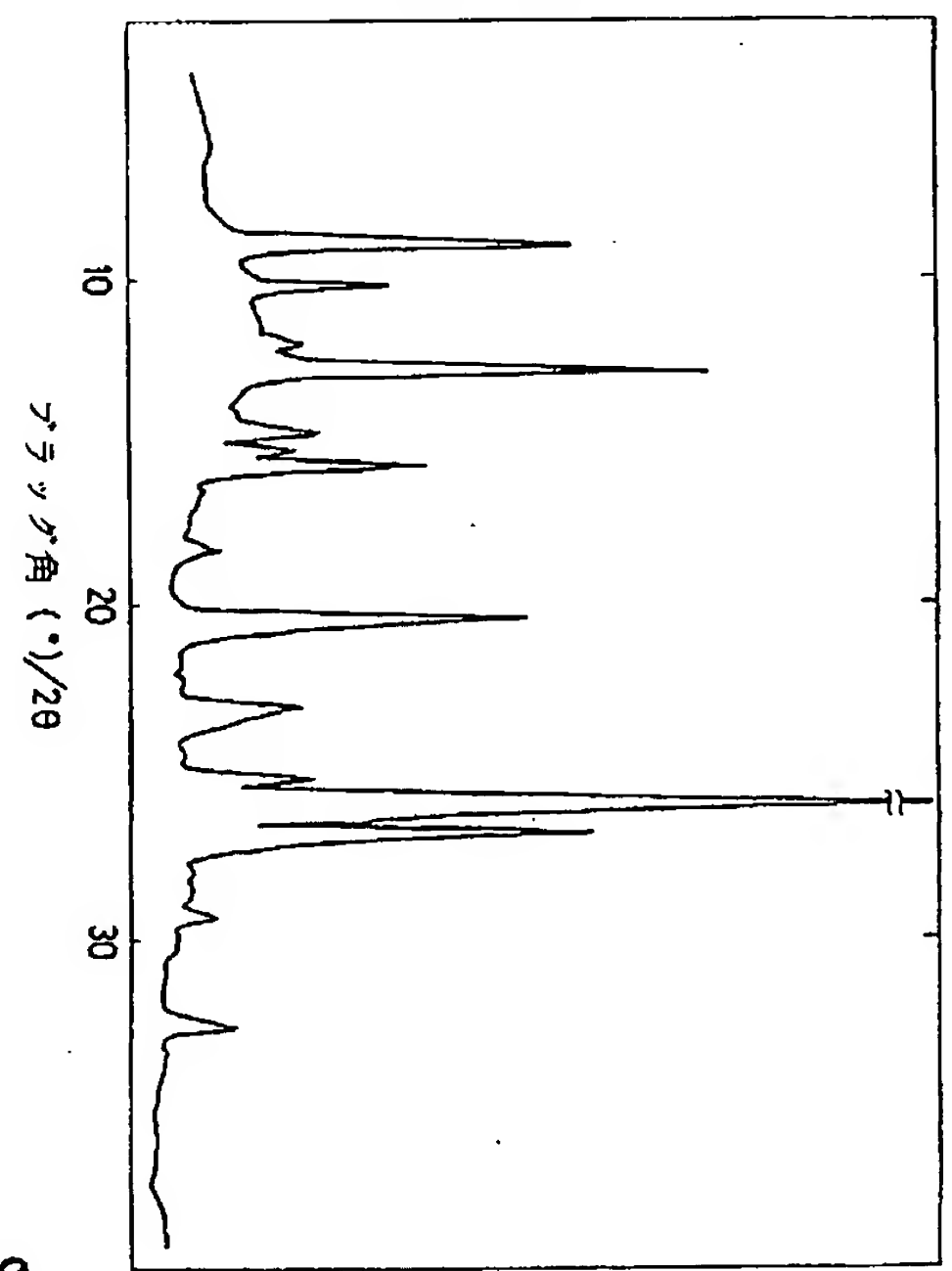
第 6 図



第 7 図



強度



第 8 図

(18)
(244)